ÜBER DIE CHELATBILDUNG MIT VIERZÄHNIGEN DI-(2-HYDROXY-5-SULFOBENZYLAMINO) ALKANEN

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Peter J. A. Diel

aus

Niederbuchsiten

1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0031

ÜBER DIE CHELATBILDUNG MIT VIERZÄHNIGEN DI-(2-HYDROXY-5-SULFOBENZYLAMINO) ALKANEN

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Peter J. A. Diel

aus

Niederbuchsiten

1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Genehmigt von der

Philosophisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der Herren

Prof. Dr. S. Fallab

und

PD. Dr. Th. Kaden

Basel, den 24. Oktober 1967

Prof. Dr. H. Huber

Dekan

UNIV. LEIDEN BIBL.

INHALTSVERZEICHNIS.

1.	EINLEITUNG	1
1.1.	Bezeichnung der synthetisierten Liganden und deren Abkürzungen	5
2.	PRAEPARATIVER TEIL	6
2.1.	Erster Syntheseversuch	6
2.2.	Zweiter Syntheseweg	8
2.2.1.	Darstellung von 2-Hydroxy-5-sulfobenzyliden-anilin	1o
2.2.2.	Spaltung des Anils	1o
2.2.3.	Kondensation zur Schiff'schen Base	11
2.2.4.	Hydrierung der Schiff'schen Base zum Amin	12
2.3.	Herstellung von o-Hydroxybenzylamin	15
3.	COMPUTERPROGRAMME UND AUSWERTUNGEN	16
3.1.	Messungen	16
3.1.1.	Zusammensetzung der titrierten Lösungen	16
3.2.	Qualitative Auswertung der Titrationskurven	17
3.3.	Quantitative Auswertungen	23
3.4.	Beschreibung des Quellenprogramms COCO	25
3.4.1.	Blockdiagramm COCO	27
3.5.	Unterprogramme Step 1 bis Step 8	3o
3.5.1.	Unterprogramm Step 1	31
3.5.2.	Unterprogramm Step 2	32
3.5.3.	Unterprogramm Step 3	32
3.5.4.	Unterprogramm Step 4	33
3.5.5.	Unterprogramm Step 5	34
3.5.6.	Unterprogramm Step 6	34
3.5.7.	Unterprogramm Step 7	35
3.5.8.	Unterprogramm Step 8	35
3.6.	Bestimmung der Konstanten der einzelnen Liganden und Komplexe	36
3.6.1.	Titrationskurven von 1,2-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)aethan mit Kupfer(II)	37
3.6.2.	Titrationskurven von 1,3-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)propan mit Kupfer(II)	42

3.6.3. Titrationskurven von 1,4-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)butan mit Kupfer(II) 44
3.6.4. Titrationskurven von 1,1o-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)decan mit Kupfer(II) 47
3.6.5. Titrationskurven von o-Hydroxybenzylamin mit Kupfer(II) 51
4. DISKUSSION 55
4.1.1. Deprotonierungsmechanismus der Liganden 55
4.1.2. Liganddissoziationskonstanten 57
4.1.3. Bruttokonstanten der Komplexe 58
4.1.4. Brutto- und Dissoziationskonstanten der Komplexe 58
4.2.1. Mögliche Strukturen der Komplexe mit mittlerem 5- oder 6-Ring 58
4.2.2. Mögliche Strukturen der Komplexpartikeln mit n = 4 6o
4.2.3. Strukturen für n = 1o 61
4.3. Stabilität der verschiedenen Komplexe 64
4.4. Versuche mit Vanadium(III) und Vanadium(IV) 67
4.5. Versuche mit Kobalt(II) 67
5. ANHANG 69
5.1. Quellenprogramm COCO 69
5.2. Unterprogramme Step 1 bis Step 8 73
6. LITERATURVERZEICHNIS 78
7. CURRICULUM VITAE 8o

1. EINLEITUNG

Schon sehr früh hat man rein qualitativ festgestellt, dass Komplexe mit mehrzähnigen Liganden in Bezug auf Dissoziation in Metallion und Ligand erheblich stabiler sind als ähnliche Komplexe mit mehreren einfachen Liganden[1]. Spätere quantitative Untersuchungen der Komplexbildungsreaktionen in Lösung haben diese früheren Erkenntnisse bestätigt.

Es zeigte sich dabei weiter, dass die Stabilität weitgehend von der Grösse der bei der Chelatbildung entstehenden Ringe abhängt. Als besonders stabil erwiesen sich die fünf- und sechsgliedrigen Ringe. Man stellte dementsprechend fest, dass Diamine mit mehr als drei Methylengruppen zwischen den Aminogruppen mit den meisten Metallen -mit Ausnahme von z.B. Ag^+- keine stabilen Komplexverbindungen mehr eingehen.

An unserem Institut haben A. Zuberbühler, R. Griesser, R. Bänninger und K. Ramsteiner[2,3,4,5] in letzter Zeit eine Reihe von Liganden synthetisiert, welche neben Aminogruppen oder Carboxylgruppen noch koordinationsfähige Säureamidgruppen aufwiesen.

Bei den genannten Studien stellte sich die Frage, ob in Fällen, wo gleichzeitig mit der Bildung eines Makroringes noch kleine, stabile 5- oder 6-Ringe gebildet werden können, der grosse Ring stabilisiert wird, oder ob binukleare oder Hydroxokomplexe ausgebildet werden.

Zuberbühler zeigte, dass Liganden wie N,N'-Diglycylaethylendiamin und Homologe

$$NH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_n\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

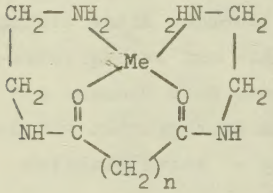
$$n = 2,3,4,5,6,7,8$$

unter Ausbildung von zwei äusseren 5-Ringen und einem mittleren 5-,6-,7-,8- oder 9-Ring stabile Kupferkomplexe bilden. Der Ligand mit n=8 geht keinen stabilen tricyclischen Komplex mehr ein, bildet aber auch keine binukleare Partikel.

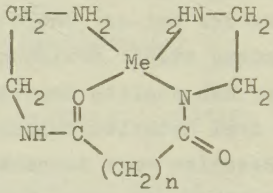
Griesser fand sodann, dass die vierzähnigen Liganden

$$NH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}(CH_2)_n\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

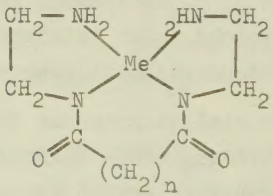
mit n=o und n=1 stabile Komplexbildung zeigen. Jedoch können die höheren Homologen nicht mehr mit 100% Kupfer(II) ohne Niederschlagsbildung titriert werden. Er schreibt den bei der Komplexbildung auftretenden Zwischenprodukten folgende Strukturen zu



MLH_2



MLH



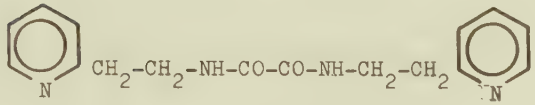
ML

Diese Strukturen zeigen deutlich, dass in dieser Reihe MLH_2 und MLH zwei bezw. einen äusseren 7-Ring enthalten, während bei N,N'-Diglycylaethylendiamin und seinen Homologen immer äussere 5-Ringe entstehen. Hier bilden sich diese Fünfringe hingegen erst nach Abspaltung der Amidprotonen. Wir würden also bei n=2,3,etc. Zwischenprodukte mit zwei äusseren 7-Ringen und einem mittleren 7-, 8- oder noch grösseren Ring erhalten, die sehr unstabil zu sein scheinen und deshalb vor der Bildung der stabilen 5-Ringe wieder zerfallen.

Weiter fand Griesser bei den beiden Verbindungen

$NH_2-CH_2-CH_2-NH-CO-CO-NH-CH_2-CH_2-NH_2$

und



Bildung von binuklearen und Hydroxokomplexen.

R. Bänninger untersuchte die Komplexbildung der Verbindungsreihe

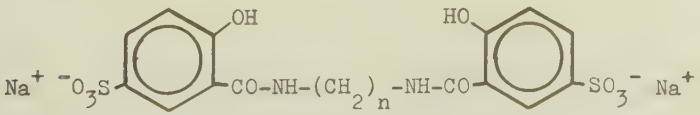
$HOOC-CH_2-NH-CO-(CH_2)_n-CO-NH-CH_2-COOH$

$n = o,1,2,4$

Im Gegensatz zu Zuberbühler fand er aber nur für n=1 eine Komplexbildung, was in Analogie zu den Befunden von Griesser zeigt, dass ein tricyclisches Gebilde aus zwei primär gebildeten äusseren 7-Ringen und einem mittleren 7-Ring mit zwei mittelständigen Amidstickstoff- und zwei endständigen Carboxylsauerstoffligandatomen nicht stabil ist.

Wieso bei den Verbindungen von Bänninger mit n=o keine Komplexbildung eintritt, wird dort nicht erklärt. Im Gegensatz zu diesem Befund zeigte Oxalyldiglycin in einem von uns durchgeführten Versuch mit Kupfer ebenfalls Chelatbildung.

Weiterhin wurde von Bänninger das Komplexbildungsvermögen von N,N'-Aethylendiamin-bis-salicylamid-disulfosäure und höheren Homologen untersucht.

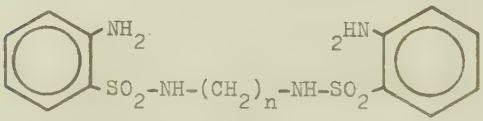


$n = 2,3,4$

Er erhielt dabei Kupferkonplexe im Falle der Verbindung mit n=2. Die höheren Homologen bildeten bei seinen Versuchen keine Chelate.

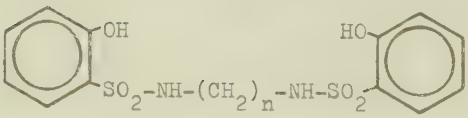
Diese Feststellung steht jedoch nicht im Einklang mit den Ergebnissen unserer eigenen Arbeiten. Eine Ueberprüfung der Resultate von Bänninger ergab, dass die beiden Bisamide mit n=3 und n=4 zwischen pH 5,4 und 7 unter Abspaltung von zwei Protonen einen gelbgrünen Komplex ausbilden. Bei weiterer Basenzugabe verschwindet die Farbe unter Ausfällung von Kupferhydroxid.

In neuerer Zeit hat nun Ramsteiner gezeigt, dass die beiden Sulfonamid-Reihen



n = 2,3,4

und



n = 2,3,4

stabile Komplexe ausbilden.

Für die vorliegende Arbeit ergeben sich die Problemstellungen:

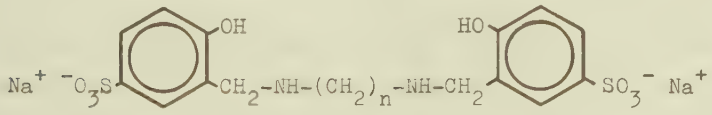
1. Wie wird die Stabilität der Chelate der Strukturen von Bänninger und Ramsteiner beeinflusst

   a) wenn die Basizität der Aminogruppe nicht durch eine CO- oder SO_2-Gruppe geschwächt wird und wir an deren Stelle eine CH_2-Gruppe setzen.

b) wenn wir als endständige Koordinationsstellen Phenolgruppen setzen und zwar so, dass bei der Chelatbildung von Anfang an äussere 6-Ringe entstehen können.

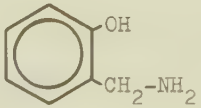
2. Ist es nun möglich, auch höhere Homologe dieser Reihe zu monomerer Komplexbildung zu bringen, oder entstehen analog zu Zuberbühler nur einseitig komplexgebundene Partikel, oder analog zu Griesser binukleare Komplexe.

Um diese Fragen zu beantworten, wurden folgende Liganden synthetisiert:

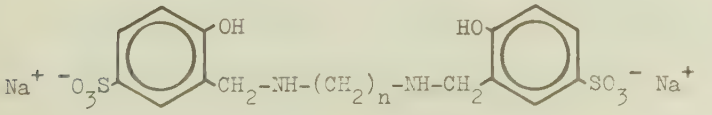


n = 2,3,4,1o

Um das Verhalten der 2-zähnigen Hälfte des symmetrischen Moleküls studieren zu können, stellten wir noch o-Hydroxybenzylamin her.



1.1. Bezeichnung der synthetisierten Liganden und deren Abkürzungen.

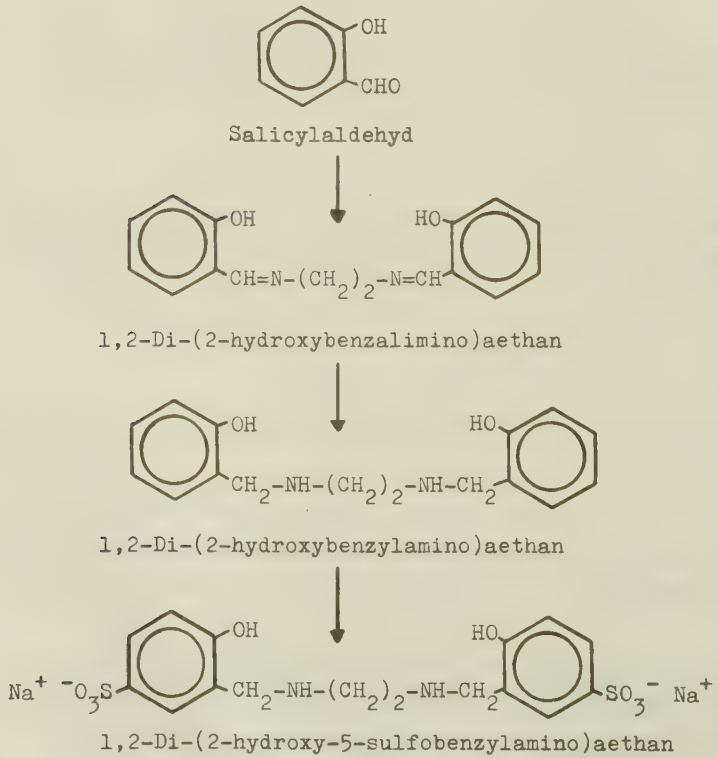


n = 2	1,2-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)aethan	DHSAA
n = 3	1,3-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)propan	DHSAP
n = 4	1,4-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)butan	DHSAB
n =1o	1,1oDi-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)decan	DHSAD
	ortho-Hydroxybenzylamin	HBA

****

2. PRAEPARATIVER TEIL

2.1. Erster Syntheseversuch:



Zur Herstellung von 1,2-Di-(2-hydroxybenzylamino)aethan fanden wir in der Literatur Vorschriften von Mason[6,7], sowie von Funkens & Fareau[8]. Die Verbindung liess sich nach diesen Vorschriften sehr gut herstellen. Analog zu diesen Vorschriften synthetisierten wir auch die homologen Verbindungen 1,3-Di-(2-hydroxybenzylamino)propan und 1,4-Di-(2-hydroxybenzylamino)butan.

Schmelzpunkte der hergestellten Verbindungen:

1,2-Di-(2-hydroxybenzalimino)aethan	125°C	Lit. 125°C
1,3-Di-(2-hydroxybenzalimino)propan	53°C	Lit.: unbek.
1,4-Di-(2-hydroxybenzalimino)butan	121°C	Lit.: unbek.

1,2-Di-(2-hydroxybenzylamino)aethan	124°C	Lit. 124°C
1,3-Di-(2-hydroxybenzylamino)propan	109°C	Lit.: unbek.
1,4-Di-(2-hydroxybenzylamino)butan	121°C	Lit.: unbek.

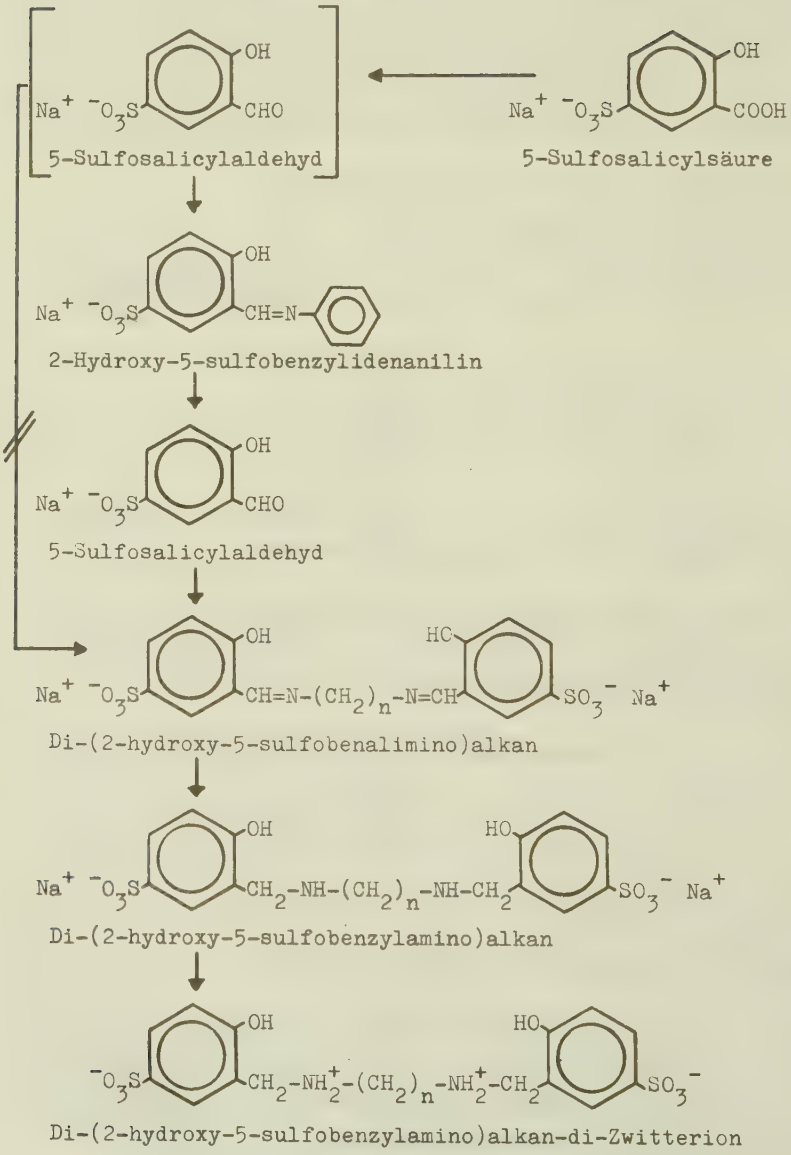
Diese Substanzen erwiesen sich als für unsere Versuche noch nicht geeignet, da sie wasserunlöslich sind.

Wir versuchten nach der in der Farbstoffchemie gewohnten Art, durch Einführung von Sulfogruppen die Verbindungen in eine wasserlösliche Form überzuführen.

1954 publizierte van Allen[9] eine Vorschrift, nach der es gelingen soll, solche Amine zu sulfurieren. Tatsächlich schien die Reaktion auch positiv zu verlaufen -es entstanden wasserlösliche Produkte, die qualitativ mit $Cu^{(II)}$ Komplexbildung zeigten- doch konnten die wasserlöslichen Amine weder durch ein geeignetes Lösungsmittelgemisch noch durch Säulenchromatographie isoliert werden.

Da die Synthese an der Isolierung der sulfurierten Verbindungen scheiterte, versuchten wir auf einem zweiten Weg -ausgehend vom bereits sulfurierten Salicylaldehyd- unsere Liganden herzustellen. Dabei konnten wir bis zum 1,2-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)aethan nach Literaturangaben arbeiten.

2.2. Zweiter Syntheseweg.



Die Herstellung von 2-Hydroxy-5-sulfobenzylidenanilin wurde genau nach Vorschrift von H. Weil & K. Brimmer[10] durchgeführt.

Die Spaltung des Anils wurde nach Blau[11] mit einer Wasserdampfdestillation in Gegenwart von Bariumhydroxid vorgenommen. Im Unterschied zur beschriebenen Synthese bildete sich bei uns noch während der Destillation ein starker Niederschlag, der sich als das Bariumsalz des Sulfosalicylaldehyds erwies. Wir isolierten dieses Zwischenprodukt und führten es anschliessend durch Ansäuern mit Schwefelsäure, Filtration vom Bariumsulfat und Neutralisation mit Natronlauge in das wasserlösliche Natriumsalz über.

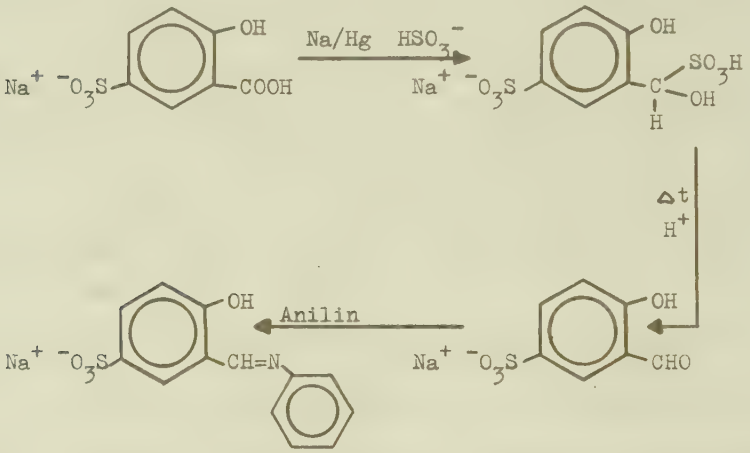
Die Kondensation des isolierten Aldehyds mit dem Diamin erfolgte dann nach Vorschrift von W. Langenbeck & K. Oehler[12,13]. In dieser Arbeit wird die Verbindung mit n=2 beschrieben.

Eine direkte Kondensation des freien Aldehyds im Reaktionsgemisch nach Entfernung des SO_2 mit dem entsprechenden Diamin führte auch nach vielen Variationen der Versuchsbedingungen zu keinem positiven Ergebnis.

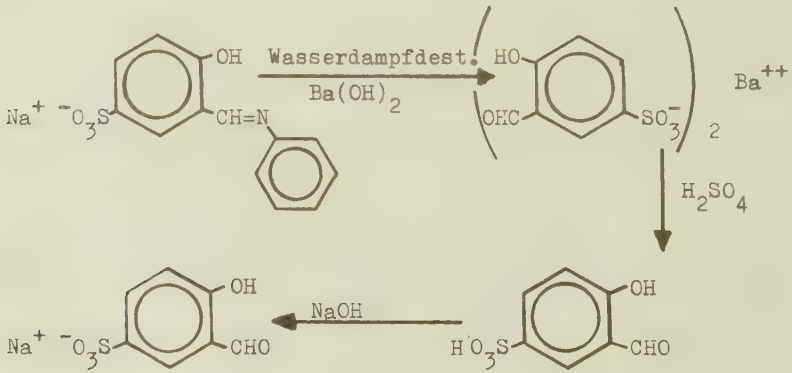
Zur Hydrierung der Schiff'schen Base verwendeten wir Platinoxid, obwohl dieser Katalysator in wässriger Lösung sehr viel an Aktivität verliert. Da wir aber in basischem Milieu arbeiten mussten[14], konnte kein Raney-Nickel verwendet werden, da Raney-Nickel in diesem Milieu Sulfogruppen wegzuhydrieren vermag. In neutralem und in saurem Milieu kann hingegen die Hydrierung durch Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen der Phenolgruppe und dem Stickstoff erschwert werden.

Um die Amine rein aus der wässrigen Lösung zu isolieren, versetzten wir diese nach dem Hydrieren mit Säure.
Danach liessen sich die wasserunlöslichen Zwitterionen sehr gut und rein abtrennen.

2.2.1. Darstellung von 2-Hydroxy-5-sulfobenzylidenanilin[lo].



2.2.2. Spaltung des Anils[11].



lo g Anil werden mit 2oo ml Wasser und 7o ml gesättigter Bariumhydroxidlösung versetzt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis kein Anilin mehr übertritt. Während der Destillation bildet sich ein starker gelblich-weisser Niederschlag, der sich als das Bariumsalz des Sulfosalicylaldehyds erweist.

Ausbeute: 8 g (8o% der Theorie)

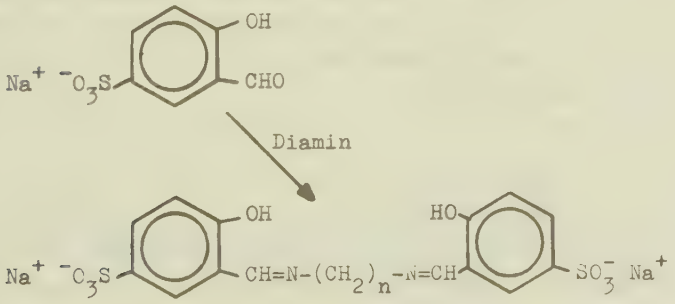
Die Aufschlämmung des Bariumsalzes, das in heissem Wasser praktisch unlöslich ist, wird mit 2 Aequivalenten Schwefelsäure versetzt, aufgekocht, das entstehende Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat mit Natronlauge neutralisiert. Die Lösung wird eingedampft, mit 2oo ml Wasser und 4oo ml Methanol aufgenommen und mit 3oo ml Aether versetzt. In kurzer Zeit kristallisieren 4,5 g Natriumsulfat aus. Das Filtrat wird erneut eingedampft und in 8o ml Wasser und 2o ml Methanol aufgenommen. Aus der dunkelbraunen Lösung kristallisieren in zwei Fraktionen 4,5 g Natriumsulfosalicylaldehyd aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser-Methanol können noch 4 g nadelförmige Kristalle gewonnen werden, welche laut Analyse 1 Mol Kristallwasser enthalten.

Ausbeute: 4 g (59% der Theorie)

Analyse: $C_7H_5O_5SNa + H_2O$

berechnet	C 34,71%	H 2,91%	S 13,2o%
gefunden	" 34,51%	" 3,o8%	" 13,12%

2.2.3. Kondensation zur Schiff'schen Base.[12,13]



4 g Sulfosalicylaldehyd werden in 3o ml Wasser und 3o ml Methanol heiss gelöst und unter Rühren bei 75°C mit o,5 Aequivalenten Diamin versetzt. Nach einer Minute wird das Reaktionsgemisch

kalt gestellt. Die Schiff'sche Base kristallisiert bald in Form von gelben Blättchen aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser ist die Substanz analysenrein.

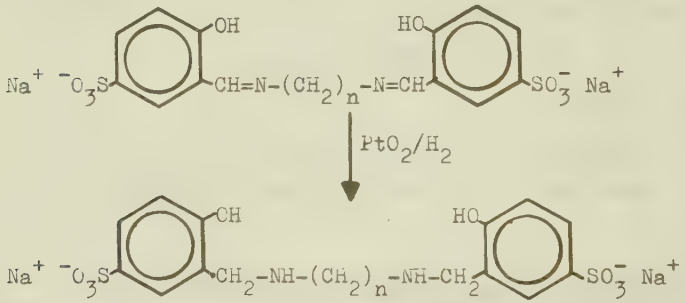
Ausbeute: 3,4 g (85% der Theorie)

Analyse: $C_{16}H_{14}O_8N_2S_2Na_2$ (n=2)

berechnet	C 4o,68	H 3,oo	N 5,93
gefunden	" 4o,85	" 3,3o	" 5,84

Die Homologen mit n=3,4,1o werden analog hergestellt.

2.2.4. Hydrierung der Schiff'schen Basen zum Amin.



In 1oo ml Wasser wird Platinoxid eine Stunde vorhydriert, 2 g Schiff'sche Base zugesetzt und während 15 Stunden bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck weiterhydriert.

Theoretischer Verbrauch an H_2 198 ccm

Praktischer Verbrauch an H_2 235 ccm (Diffusion)

Der Katalysator wird abfiltriert, das hellgelbe Filtrat, welches mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in $HClO_4$ keine positive Aldehydreaktion mehr zeigt, zu einem Sirup eingeengt, und dieser mit 4 ml Wasser verdünnt. Nach Zugeben von 25 ml Methanol fallen sofort gelbe Kristalle aus. Durch weiteres Umkristallisieren können diese Kristalle nicht ganz farblos erhalten werden. Die Substanz ist leicht hygroskopisch.

Ausbeute: 1,6 g (8o% der Theorie)

Analyse: $C_{16}H_{18}O_8N_2S_2Na_2 + \frac{1}{2}H_2O$

berechnet	C 39,4o%	H 3,92%	N 5,78%	S 13,2o%
gefunden	" 39,51%	" 3,98%	" 5,63%	" 13,o7%

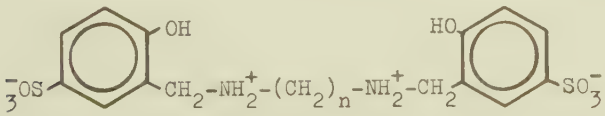
Die Versuche, die Homologen mit n=3,4 und lo auf die gleiche Art herzustellen und zu isolieren, schlagen alle fehl, da die Amine nicht mehr kristallin erhalten werden können.

Durch weitere Versuche fanden wir jedoch, dass alle Amine (n=2, 3,4,lo) nach dem Hydrieren und Eindampfen aus der wässrigen Lösung durch Ansäuern in Form ihrer Zwitterionen gefällt werden können.
Dieser Weg erlaubte uns eine Isolierung wie auch eine bessere Reinigung und soll daher kurz beschrieben werden.

Die Lösung mit der hydrierten Schiff'schen Base wird vom Katalysator getrennt, eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure sauer gestellt. Dabei werden die Amine in Form weisser Kristalle ausgefällt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser werden die Kristalle erneut in Wasser gelöst unter Zugabe einer berechneten Menge Soda. Wir fällen wiederum mit Essigsäure, filtrieren, waschen die Kristalle mit Wasser, erwärmen sie anschliessend in Wasser und filtrieren nochmals. Dadurch werden die letzten Reste von Natriumacetat entfernt.

Ausbeute: 85% der Theorie.

Zwitterion:



Das Vorliegen dieser Form kann analytisch und durch eine Titration (Figur 1) nachgewiesen werden. Aus den beiden Kurven wird deutlich, dass das Zwitterion zwei Protonen mehr besitzt als das Amin.

Figur 1 Neutralisationskurven von a) Amin + 2 Aequiv. HCl ——
b) Zwitterion — — —

Analysen:

n = 2 $C_{16}H_{20}O_8N_2S_2 + \frac{1}{2}H_2O$

berechnet	C 43,52%	H 4,76%	N 6,35%	S 14,51%
gefunden	" 43,7o%	" 4,73%	" 6,28%	" 14,6o%

n = 3 $C_{17}H_{22}O_8N_2S_2$

berechnet	C 45,73%	H 4,97%	N 6,27%	S 14,36%
gefunden	" 45,7o%	" 4,97%	" 6,2o%	" 14,2o%

n = 4 $C_{18}H_{24}O_8N_2S_2$

berechnet	C 46,95%	H 5,25%	N 6,o8%	S 13,93%
gefunden	" 46,92%	" 5,22%	" 5,98%	" 13,93%

n = 1o $C_{24}H_{36}O_8N_2S_2 + 2,5\ H_2O$

berechnet	C 48,89%	H 6,96%	N 4,78%	S 1o,86%
gefunden	" 48,94%	" 6,85%	" 4,72%	" 1o,7o%

2.3. Herstellung von o-Hydroxybenzylamin.

Die Synthese erfolgte nach Vorschriften von W.H. Hartung[15] und H. Goldschmid & H.W. Ernst[16,17,18].

Schmelzpunkt der hergestellten Substanz: 124-126°C
Lit.: 124°C

Analyse: C_7H_9ON

berechnet	C 68,27%	H 7,37%	N 11,37%
gefunden	" 68,35%	" 7,45%	" 11,26%

****

3. COMPUTERPROGRAMME UND AUSWERTUNGEN.

3.1. Messungen.

Die potentiometrischen Messungen wurden mit einem Potentiographen E 336 der Firma Methrom A.-G. Herisau und einer kombinierten Glaselektrode UX der Firma Methrom durchgeführt. Die Titrationslösungen wurden alle vor und während den Messungen mit 99,9% Stickstoff gespühlt. Alle Messungen wurden auf 22± o,1°C thermostatisiert. Das verwendete Ionenaustauscherwasser wurde durch Kochen und Abkühlen unter N_2-Spühlung von CO_2 und O_2 befreit.

Die Messungen wurden mit folgenden Reagenzien durchgeführt.

o,1n NaOH Titrisol Merck. Zum Einstellen der Titrisollösung wurde Kaliumhydrogenphtalat der Firma Merck verwendet.

$CuSO_4$ $5H_2O$ p.a. Merck

$VOSO_4$ $5H_2O$ p.a. Merck

KCl p.a. Merck

Alle Messungen wurden bei einer konstanten Ionenstärke von o,36 durchgeführt.

Das Gesamtvolumen aller Titrationen war 55 ml.

Die Konzentration der Liganden DHSAA,DHSAP,DHSAB und DHSAD war 2,272 10^{-4} Mol/Liter, die des Liganden HBA 4,544 10^{-4} Mol/Liter.

Die Substanzen DHSAA,DHSAP,DHSAB und DHSAD wurden in Wasser plus 2 Aequivalenten NaOH gelöst und kurz vor der Titration durch Zugabe von 4 Aequivalenten Salzsäure wieder in die protonierte Form übergeführt. (2 Aequivalente Ueberschuss). Substanz HBA wurde zum Lösen in die Form des Hydrochlorids gebracht.

3.1.1. Zusammensetzung der titrierten Lösungen.

Liganden DHSAA,DHSAP,DHSAB,DHSAD (Konzentrationen der Stammlsger

Lig	= 2,5 10^{-3} molar	Me	= 6,25 10^{-4} molar
HCl	= 5 10^{-3} molar	KCl	= 1 molar

%Me	ml Lig.	ml HCl	ml H_2O	ml KCl	ml Me	Tot.Vol.
o	5	1o	2o	2o	o	55 ml
25	5	1o	15	2o	5	55 ml
5o	5	1o	1o	2o	1o	55 ml
75	5	1o	5	2o	15	55 ml
1oo	5	1o	o	2o	2o	55 ml

***

Ligand HBA

Konzentrationen der Stammlösungen:

Lig = 2,5 $1o^{-3}$ molar Me = 6,25 $1o^{-4}$ molar

HCl = 5 $1o^{-3}$ molar Me = 1,25 $1o^{-3}$ molar)*

KCl = 1 molar

%Me	ml Lig.	ml HCl	ml H_2O	ml KCl	ml Me	Tot.Vol.
o	1o	5	2o	2o	o	55 ml
25	1o	5	1o	2o	1o	55 ml
5o	1o	5	1o	2o	1o)*	55 ml

***

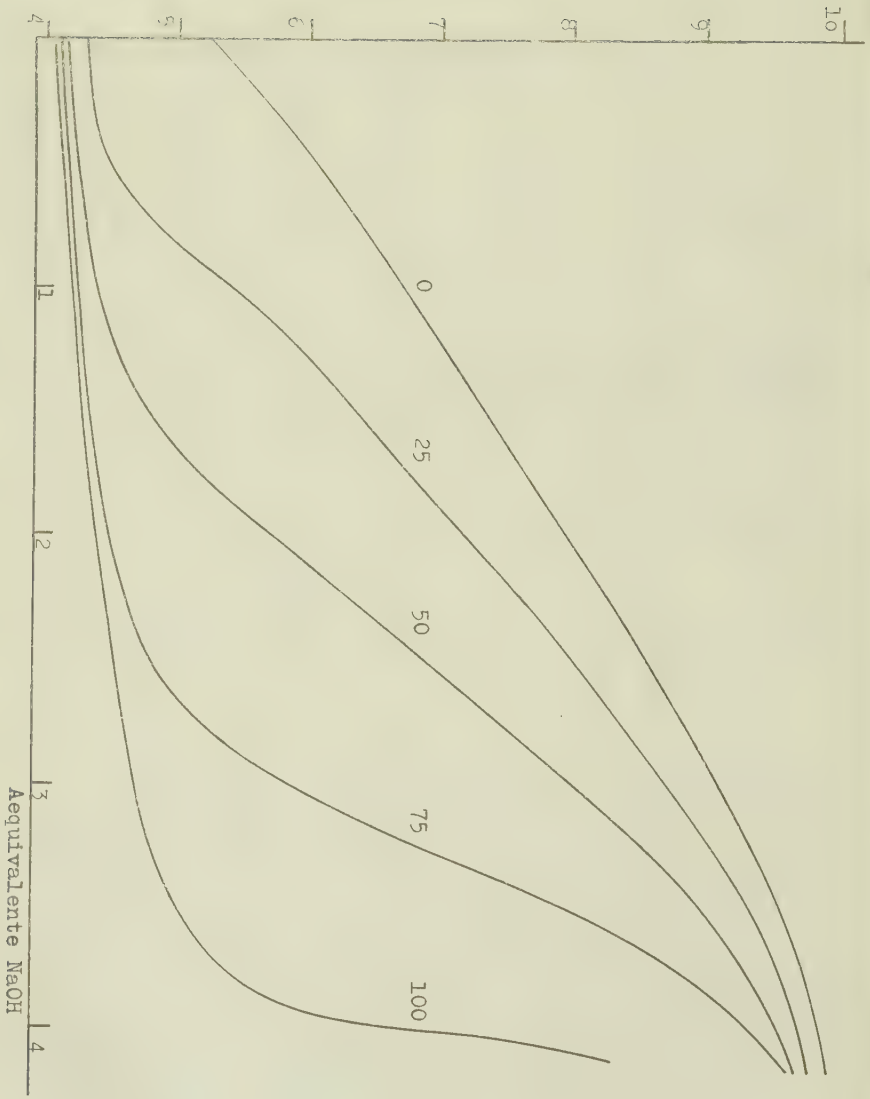
3.2. Qualitative Auswertung der Titrationskurven.

Aus den in den Figuren 2,3,4,5,6 abgebildeten Titrationskurven der einzelnen Liganden mit verschiedenem Metallzusatz lässt sich bereits einiges über die Anzahl freigesetzter Protonen und die Dissoziationskonstanten bezw. Bildungskonstanten der Komplexe aussagen.

Die Kurven ohne Metallzusatz zeigen, dass zwischen pH 5 und 11 bei allen vier Liganden aus der protonierten Form durch Zusatz von Natronlauge vier Protonen freigesetzt werden.

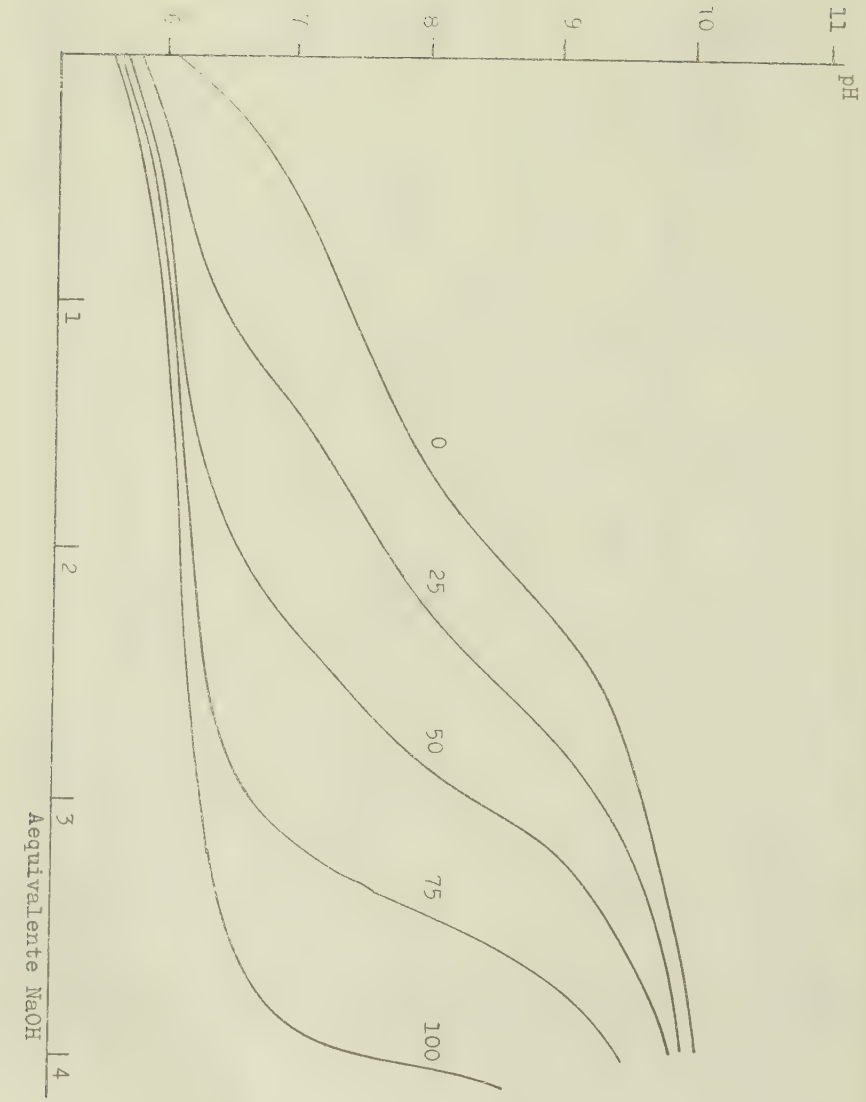
Aus den Kurven mit Metallzusatz wird deutlich, dass die Abspaltung der Protonen gegen tiefere pH-Werte verschoben wird und zwar umso stärker, je kleiner die Anzahl der Methylengruppen ist.

Aus den sehr flachen Puffergebieten der 1oo% Titrationskurven

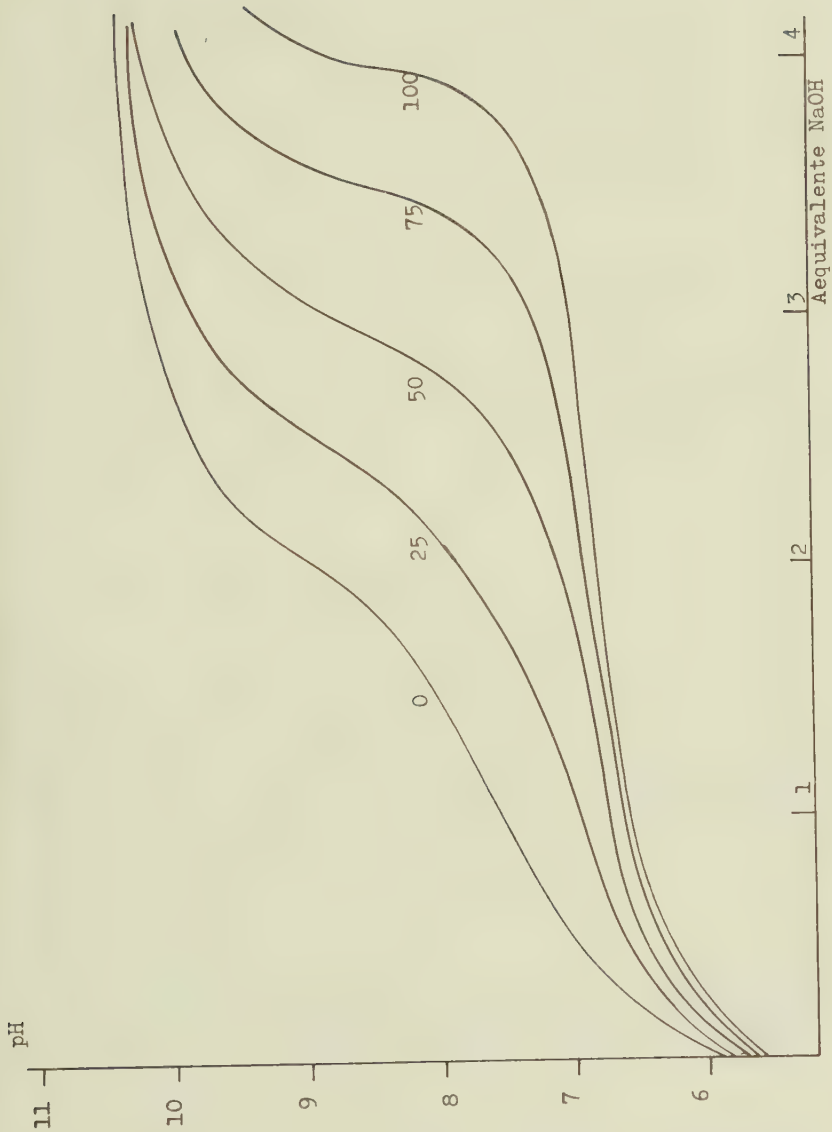


Figur 2 Titrationskurven von 1,2-Di-(2-hydroxo-5-sulfobenzyl-amino(aethan mit Zusatz von 0,25,50,75 und 100% $Cu^{(II)}$.

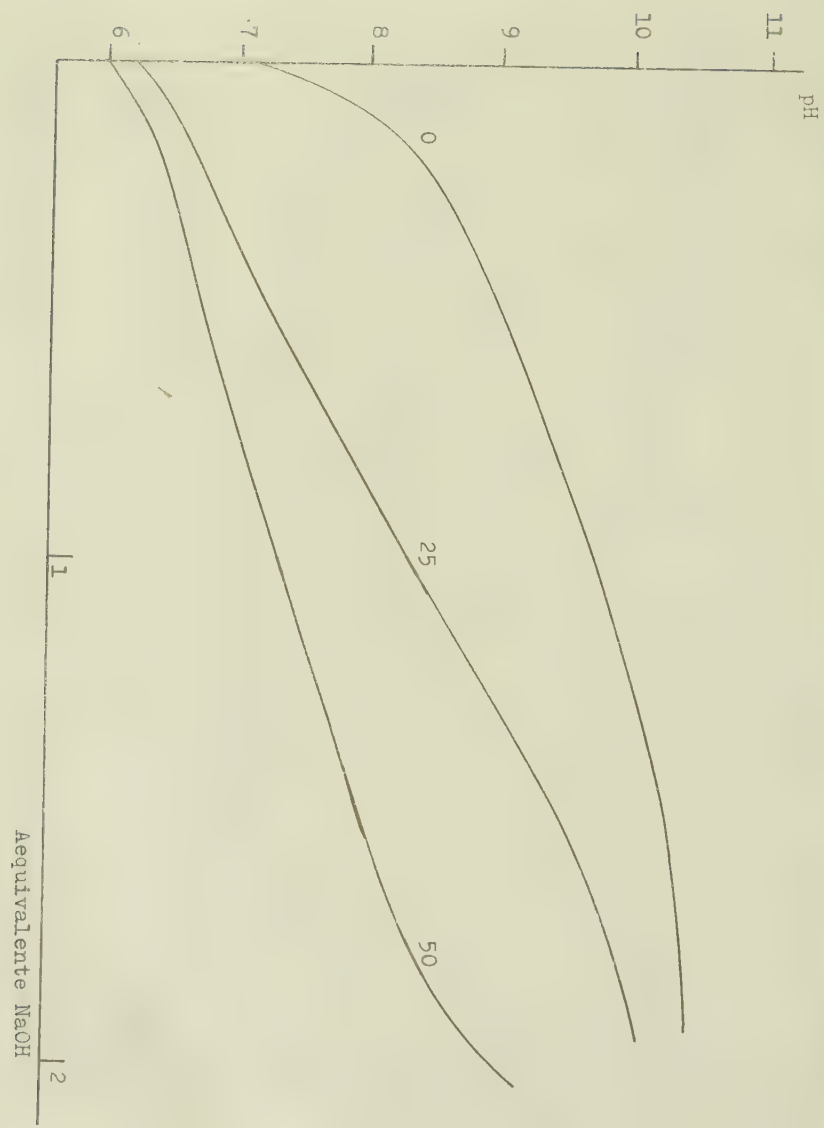
Figur 3 Titrationskurven von 1,3-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzyl-amino)propan mit Zusatz von 0,25,50,75 und 100% $Cu^{(II)}$.



Figur 4 Titrationskurven von 1,4-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzyl-amino)butan mit Zusatz von 0,25,50,75 und 100% $Cu^{(II)}$.



Figur 5 Titrationskurven von 1,1o-Di-(2-hydroxo-5-sulfobenzylamino)decan mit Zusatz von 0,25,50,75 und 100% $Cu^{(II)}$.



Figur 6 Titrationskurven von o-Hydroxybenzylamin mit Zusatz von 0, 25 und 50% $Cu^{(II)}$.

lässt sich weiter vermuten, dass die Abspaltung der Protonen nicht mehr einzeln erfolgt.

Dadurch, dass alle Titrationslösungen mit mehr als loo% Kupferzusatz Niederschläge aufweisen, kann die Bildung von binuklearen Komplexen ausgeschlossen werden. Auch die Bildung von Hydroxokomplexen scheint unwahrscheinlich, da sich kein zusätzliches Puffergebiet abzeichnet.

Die Kurve des DHSAA mit Vanadium(IV) (Figur 7) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve mit Kupfer, nur dass sie am Aequivalenzpunkt weniger steil verläuft, was auf eine langsame Bildung eines Hydroxokomplexes mit anschliessender Dimerisierung hinweisen könnte[19]. Dadurch, dass sich das pH während der Titration in diesem Gebiet nur sehr langsam einstellt, wird diese Vermutung noch bekräftigt.

3.3. Quantitative Auswertungen.

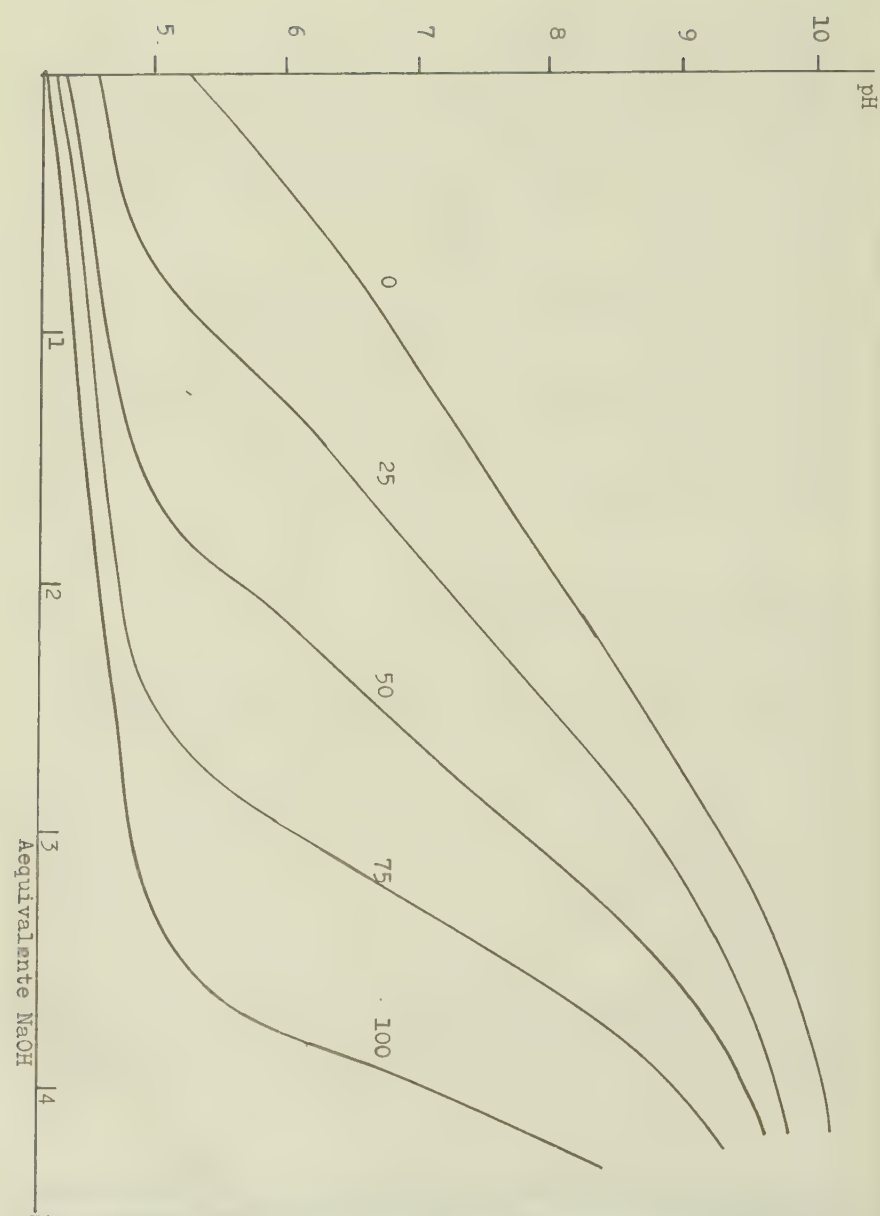
Wir verwenden zur Bestimmung unserer Konstanten eine Methode, die auf der Grundidee der direkten Analyse von pH-Titrationskurven basiert.[2o]
Von jedem Liganden nehmen wir Neutralisationskurven mit verschiedener Metallionenkonzentration auf und berechnen daraus die Konstanten der einzelnen Komplexe, wie dies bereits von R.A. Griesser durchgeführt wurde.[3]

Zur Bestimmung der einzelnen Konstanten wurde folgendermassen verfahren:

Mittels geschätzter Konstanten wird der Basenverbrauch in ml NaOH in Abhängigkeit des pH für eine Reihe von Kurvenpunkten berechnet.

$$ml\ OH = f(pH, K_1, K_2, , , K_n)$$

Darauf werden die berechneten Werte mit denen der experimentellen Kurve verglichen und die Differenz DELTA gebildet.



Figur 7 Titrationskurven von 1,2-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzyl-amino)äthan mit Zusatz von 0,25,50,75 und 100% VO^{2+}.

$$DELTA = OH_{berechnet} - OH_{gefunden}$$

Ueber alle Kurvenpunkte wird nun die Quadratsumme der DELTA's gebildet

$$QC = \Sigma (DELTA)^2$$

Danach wird eine Standardabweichung ST berechnet, welche in ml die durchschnittliche Abweichung der berechneten Kurve von der experimentellen angibt.

$$ST = QC/(Anzahl\ Kurvenpunkte - 1)$$

Nun werden die Konstanten solange variiert, bis QC minimal wird.

Diese Annäherung der Kurven durch Variation der Konstanten wird mit Hilfe des Quellenprogrammes COCO durchgeführt. Die mathematische Berechnung des Basenverbrauchs in Abhängigkeit des pH für die einzelnen Liganden und Komplexe erfolgt in den Unterprogrammen Step 1 - 8, welche im Quellenprogramm gespeichert sind und durch entsprechende Befehle aufgerufen werden.

***

3.4. Quellenprogramm COCO.

In diesem Programm, welches die Befehle zur Variation der Konstanten und Annäherung der berechneten Kurven an die experimentellen enthält, und dessen Aufbau später an einem Blockdiagramm erläutert wird, werden folgende Bezeichnungen zur Eingabe der einzelnen Grössen verwendet:

S_1, S_2, S_3, S_4	Berechnete Dissoziationskonstanten des freien Liganden.
$A_1, A_2, ..., A_6$	Geschätzte Komplexkonstanten.
$D_1, D_2, ..., D_6$	Faktoren, mit denen $A_1, ..., A_6$ variiert werden sollen.
B_3	Grenzwert für die relative Aenderung der

Quadratsumme $QX = \frac{QC1 - QC}{QC1}$, wobei QC die Quadratsumme des n-ten, QC1, die des (n+1)-ten Durchganges bedeuten. Ist QX kleiner als B_3 erfolgt Sprung zur nächsten Konstanten.

B_4 Aequivalenzpunkt in ml NaOH.

B_5 Gesamtkonzentration an Ligand.

B_6 Gesamtkonzentration an Metall.

IA Anzahl der einzulesenden Kurvenpunkte.

KA Nummer unter der das gewünschte Unterprogramm im Hauptprogramm gespeichert ist.

M1 Anzahl Iterationen pro Konstante bei gleichbleibendem D.

LMAX Anzahl Verkleinerungen des Variationsfaktors D.

SU Säureüberschuss. Da alle Kurven mit einem gewissen Ueberschuss an Säure titriert werden, muss der experimentelle OH-Wert um einen über die ganze Kurve konstanten Wert korrigiert werden.

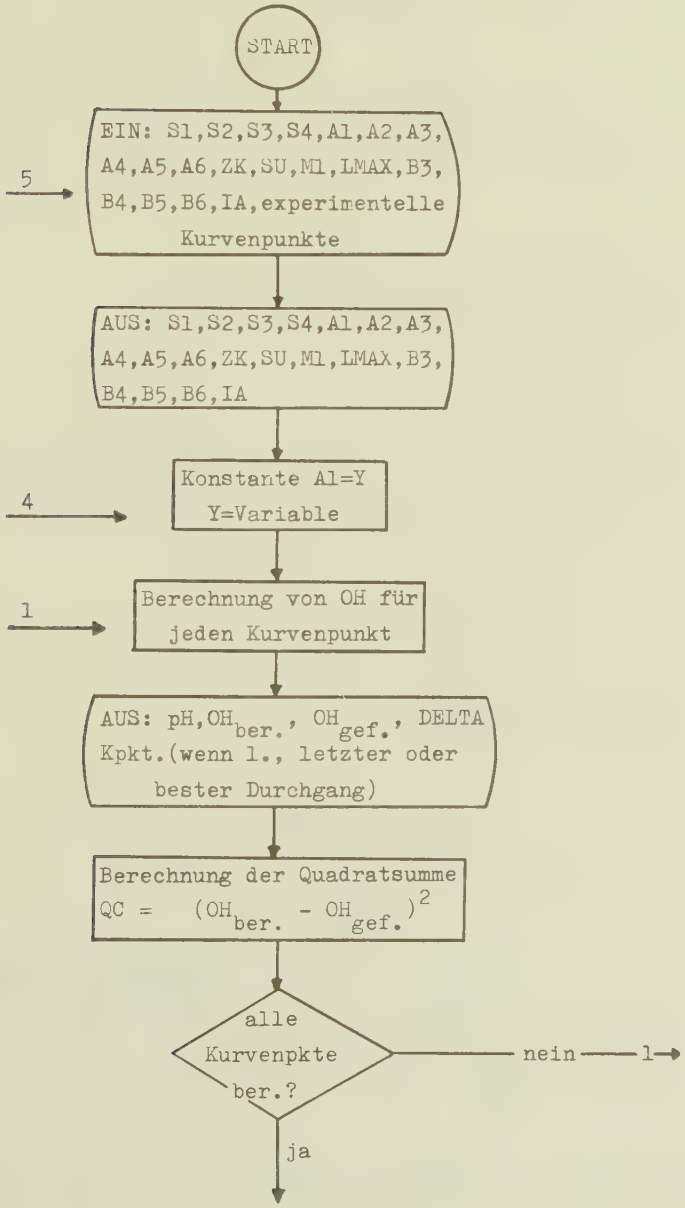
ZK Nullpunktkorrektur. Damit kann das pH über die ganze Kurve um einen konstanten Betrag verändert werden.

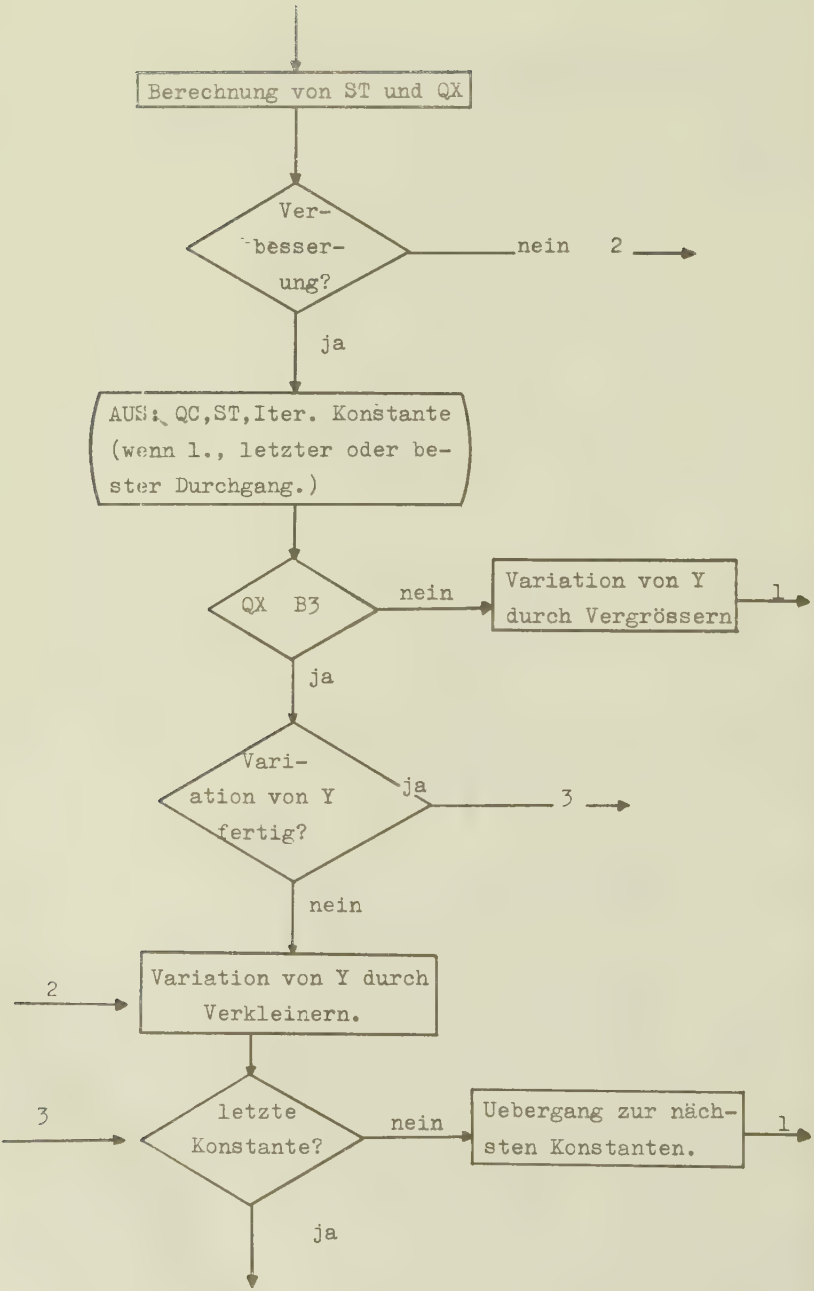
Dieses Quellenprogramm bleibt für alle Auswertungen unverändert.

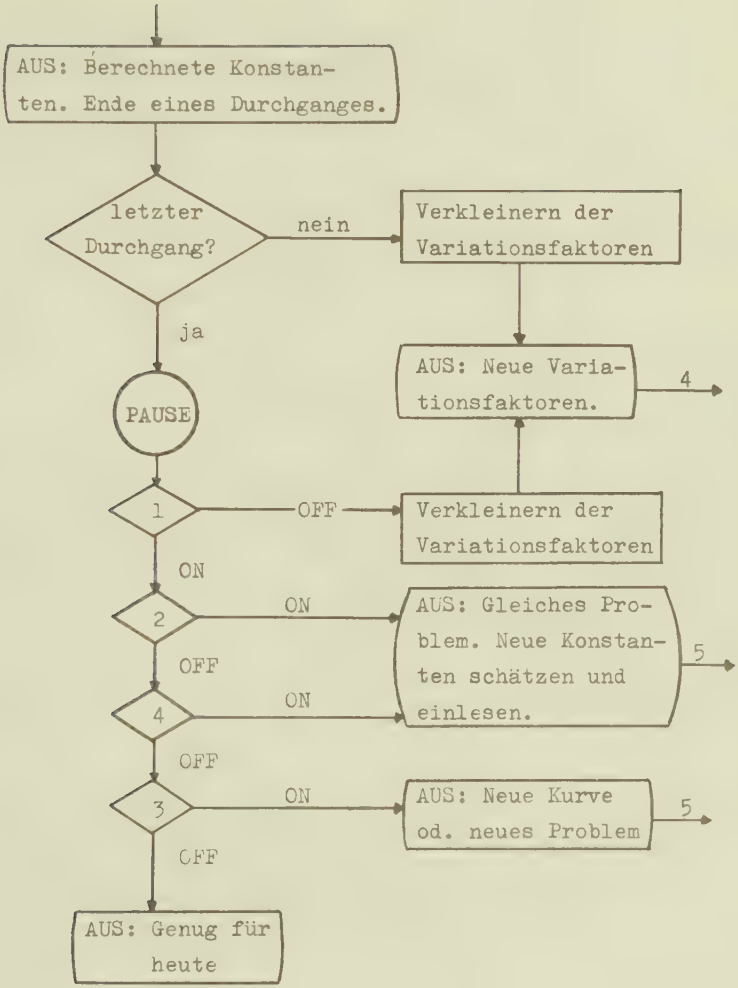
Das vollständige Programm finden Sie am Schluss der Dissertation unter dem Kapitel "Anhang".

***

3.4.1. Blockdiagramm.




Berechnung von ST und QX
Ver-
besser-
ung?
nein
2
ja
AUS: QC,ST,Iter. Konstante
(wenn 1., letzter oder be-
ster Durchgang.)
QX B3
nein
Variation von Y
durch Vergrössern
1
ja
Vari-
ation von Y
fertig?
ja
3
nein
2
Variation von Y durch
Verkleinern.
3
letzte
Konstante?
nein
Uebergang zur näch-
sten Konstanten.
1
ja



Bedeutung der SWITCH-Schalter vor der Pause.

Im Programm sind bereits vor der Pause einige SWITCH eingebaut, mit denen sich Ausgabebefehle während des Rechenablaufes von Hand steuern lassen.

Switch 2 ON wenn 1., bester oder letzter Durchgang werden

zusätzlich noch die Konzentrationen der einzelnen Komplex- und Ligandpartikel berechnet und ausgedruckt.

Switch 1 ON — pH, $OH_{ber.}$, $OH_{gef.}$, DELTA und Kpkt. werden von jeder Iteration ausgegeben.

Switch 4 ON — QC, ST, Iterationszahl M und Konstante werden bei jeder Iteration ausgegeben.

***

3.5. Unterprogramme Step 1 bis Step 8.

Zuerst seien die verwendeten Symbole für die einzelnen Grössen, welche in den Unterprogrammen auftreten kurz zusammengefasst. Bezeichnungen, die wir weiter vorne schon angegeben haben, werden im Quellenprogramm zum Teil verändert und seien deshalb hier nochmals aufgeführt.

In Klammern stehen die Bezeichnungen für die Fortranprogramme, sofern sich diese von denen im normalen Text unterscheiden.

KW (WK)	Ionenprodukt des Wassers.
CL	Effektive Ligandkonzentration B5 x FA(OH). FA(OH) ist der Faktor, der die Verdünnung während der Titration berücksichtigt und wird im Hauptprogramm berechnet. $FA = \frac{V_o}{V_o + OH}$
CM	Effektive Metallionenkonzentration .
CH	Potentielle Wasserstoffionenkonzentration.
H (HA)	Aktuelle Wasserstoffionenkonzentration.
$\frac{KW}{H}$ (WK/HA)	OH-Ionenkonzentration.
CH (CHMI)	ml Natronlauge
DELTA	Differenz zwischen berechneter und gefunde-

	ner Menge Natronlauge.
EQ	Aequivalenzpunkt in ml Natronlauge.
FM	Freie Metallionenkonzentration. (Step 3,4, 5 und 6)
WM	Freie Metallionenkonzentration. (Step 7)
WH_4L	Konzentration an freiem,vollständig protoniertem Ligand.
WH_2L	Konzentration an freiem, vollständig protoniertem Ligand in den Programmen für die Komplexe mit HBA.
U1,,,,U6	Konzentration der in Lösung vorliegenden Partikel von teilweise deprotoniertem Ligand oder teilweise gebildeten Komplexpartikeln. Die Zuordnung von U1,...U6 ist je nach Unterprogramm verschieden und wird dort jeweils angegeben.

3.5.1. Step 1.

Mit diesem Unterprogramm lassen sich Säuredissoziationskonstanten eines vierbasischen Liganden bestimmen. Durch Aufstellen einer Reihe von Bestimmungsgleichungen können wir die Grösse OH in Form einer Gleichung ausdrücken, welche nur bekannte oder geschätzte Grössen enthält.

Gleichungen:

$$\frac{H3L \cdot H}{H4L} = C1 \qquad \frac{HL \cdot H}{H2L} = C3$$

$$\frac{H2L \cdot H}{H3L} = C2 \qquad \frac{L \cdot H}{HL} = C4$$

$$CL = H4L + H2L + H3L + HL + L$$

$$CH = 4H4L + 3H3L + 2H2L + HL + H - KW/H$$

$$CH = 4CL\ (1 - OH/EQ)$$

OH = f(EQ,pH,CL,C1,C2,C3,C4)

Die Konzentrationen der verschiedenen Ligandpartikel werden wie folgt bezeichnet:

H4L = U1 H2L = U3 L = U5
H3L = U2 HL = U4

3.5.2. Step 2.

Programm zur Berechnung der Dissoziationskonstanten einer zweibasischen Säure.

$$\frac{HL \cdot H}{H2L} = C1 \qquad \frac{L \cdot H}{HL} = C2$$

CL = H2L + HL + L
CH = 2H2L + HL + H - KW/H
CH = 2CL (1 - OH/EQ)

OH = f(EQ,pH,CL,C1,C2)

H2L = U1 HL = U2 L = U3

3.5.3. Step 3.

Das Programm Step 3 ist sehr allgemein gehalten, indem für den Komplex nicht einzelne Dissoziationskonstanten, sondern die entsprechenden Bruttowerte berechnet werden. Dadurch kann das Programm für jede Komplexbildung verwendet werden, an der ein vierbasischer Ligand beteiligt ist und bei der vier Protonen freigesetzt werden und keine polinuklearen oder Hydroxokonplexe entstehen.
Die einzelnen berücksichtigten Beziehungen sind:

$$\frac{H3L \cdot H}{H4L} = S1 \qquad \frac{H2L \cdot H}{H3L} = S2$$

$$\frac{HL \cdot H}{H2L} = S3 \qquad \frac{L \cdot H}{HL} = S4$$

$$\frac{MH3L \quad H}{M \quad H4L} = C1 \qquad \frac{MH2L \quad H^2}{M \quad H4L} = C2$$

$$\frac{MHL \quad H^3}{M \quad H4L} = C3 \qquad \frac{ML \quad H^4}{M \quad H4L} = C4$$

CL = H4L +H3L + H2L + HL + L + MH3L + MH2L + MHL + ML

CH = 4H4L + 3H3L + 2H2L + HL + 3MH3L + 2MH2L + MHL + H - KW/H

CH = 4CL (1 - OH/EQ)

CM = MH3L + MH2L + MHL + ML + M

OH = f(EQ,pH,CL,CM,S1.S2,S3,S4,C1.C2,C3,C4)

MH3L = U1 MHL = U3 WH4L = U5

MH2L = U2 ML = U4 FM = U6

Je nach Grösse der Bruttowerte und nach Maximalkonzentration der einzelnen Komplexpartikel gibt uns dieses Programm Auskunft über die einzelnen Schritte der Komplexbildung.
Zur Kontrolle, ob die mit dem Universalprogramm Step 3 gefundenen Mechanismen auch wirklich stimmen, haben wir für die einzelnen Mechanismen spezielle Unterprogramme Step 4,5,6,7 geschaffen.

3.5.4. Step 4.

Programm zur Berechnung des Basenverbrauchs in Abhängigkeit des pH bei der Bildung des Komplexes mit einem Dreiprotonen- und einem Einprotonenschritt.
Die Gleichungen für S1,S2,S3 und S4 bleiben die gleichen wie in Step 3.

$$\frac{MHL \quad H^3}{M \quad H4L} = C1 \qquad \frac{ML \quad H}{MHL} = C2$$

CH = 4CL (1 - OH/EQ)

CH = 4H4L + 3H3L + 2H2L + HL +MHL + H - KW/H

CL = H4L + H3L + H2L + HL + L + MHL + ML

CM = MHL + ML + M

OH = f(EQ,pH,CL,CM,S1.S2,S3,S4,C1,C2)

MHL = U1 ML = U2 WH4L = U3 FM = U4

3.5.5. Step 5.

Werden die vier Protonen bei der Komplexbildung in zwei Zweiprotonenschritten abgespalten, lassen sich die Konstanten mit diesem Programm bestimmen.

S1,S2,S3 und S4 wie früher.

$$\frac{MH2L \quad H^2}{M \quad H4L} = C1 \qquad \frac{ML \quad H^4}{M \quad H4L} = C2$$

CH = 4CL (1 - OH/EQ)

CH = 4H4L + 3H3L + 2H2L + HL + 2MH2L + H - KW/H

CL = H4L + H3L + H2L + HL + L + MH2L + ML

CM = MH2L + ML + M

OH = f(EQ,pH,CL,CM,S1,S2,S3,S4,C1,C2)

MH2L = U1 ML = U2 WH4L = U3 FM = U4

3.5.6. Step 6.

Dieses Programm ist geschaffen für eine Komplexbildung mit vier Einprotonenschritten mittels eines vierbasischen Liganden.

$$\frac{MH3L \quad H}{M \quad H4L} = C1 \qquad \frac{MH2L \quad H}{MH3L} = C2$$

$$\frac{MHL \quad H}{MH2L} = C3 \qquad \frac{ML \quad H}{MHL} = C4$$

CH = 4CL (1 - OH/EQ)

CH = 4H4L + 3H3L + 2H2L + HL + 3MH3L + 2MH2L + MHL + H - KW/H

CL = H4L + H3L + H2L + HL + L + MH3L + MH2L + MHL + ML

CM = MH3L + MH2L + MHL + ML + M

OH = f(EQ,pH,CL,CM,S1,S2,S3,S4,C1,C2,C3,C4)

MH3L = U1 MHL = U3 WH4L = U5

MH2L = U2 ML = U4 FM = U6

3.5.7. Step 7.

Dieses Unterprogramm dient zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten einer Komplexbildung in zwei Einprotonen- und einem Zweiprotonenschritt.

$$\frac{MH3L \cdot H}{M \cdot H4L} = C1 \qquad \frac{MH2L \cdot H}{MH3L} = C2 \qquad \frac{ML \cdot H^2}{MH2L} = C3$$

CH = 4CL (1 - OH/EQ)

CH = 4H4L + 3H3L + 2H2L + HL + 3MH3L + 2MH2L + H - KW/H

CL = H4L + H3L + H2L + HL + L + MH3L + MH2L + ML

CM = MH3L + MH2L + ML + M

OH = f(EQ,pH,CL,CM,S1,S2,S3,S4,C1,C2,C3)

MH3L = U1 MH2L = U2 ML = U3 WH4L = U4 FM = U5

3.5.8. Step 8.

Spezielles Programm für die Bildung eines 1:2 Komplexes aus zwei 2-basischen Ligandmolekülen in zwei Zweiprotonenschritten nach dem Mechanismus:

$$M^{2+} + H2L \rightleftharpoons ML + 2H^+$$
$$ML + H2L \rightleftharpoons ML_2^{2-} + 2H^+$$

$$\frac{HL \cdot H}{H2L} = S1 \qquad \frac{L \cdot H}{HL} = S2$$

$$\frac{ML \cdot H^2}{M \cdot H2L} = C1 \qquad \frac{ML_2 \cdot H^2}{ML \cdot H2L} = C2$$

CH = 2CL (1 - OH/EQ)

CH = 2H2L + HL + H - KW/H

CL = H2L + HL + L + ML + $2ML_2$

CM = ML_2 + ML + M

Bei der mathematischen Umformung dieser Gleichungen zur Berechnung von OH sind Lösungen von Gleichungen höherer Ordnung nötig. Um diese zu lösen, wird das Verfahren von Newton & Raphson angewendet, wie dies Th. Kaden und R.A.Griesser beschrieben haben[3].

OH = f(EQ,pH,CL,CM,S1,S2,C1,C2,)

WH2L = U1 WHL = U2 ML = U3

ML_2 = U4 WM = U5

****

3.6. Bestimmung der Konstanten der einzelnen Liganden und Komplexe.

In diesem Abschnitt werden die Ligand- und Komplexkurven mathematisch ausgewertet, indem wir die einzelnen Konstanten bestimmen. Aus dem Verlauf der Konstanten wird weiter auf den möglichen Mechanismus der Protonenabspaltung geschlossen. Diese Mechanismen werden durch Anwendung spezifischer Programme belegt.

Ein Vergleich der einzelnen Mechanismen bei den verschiedenen Liganden und Komplexe wird erst später im Abschnitt "Diskussion" erfolgen.

Bezeichnung der einzelnen Gleichgewichtskonstanten:

$$\frac{H3L \quad H}{H4L} = K_{a1}$$

$$\frac{H2L \quad H}{H3L} = K_{a2}$$

$$\frac{HL \quad H}{H2L} = K_{a3}$$

$$\frac{L \quad H}{HL} = K_{a4}$$

$$\frac{MH3L \quad H}{M \quad H4L} = K_1$$

$$\frac{MH2L \quad H^2}{M \quad H4L} = K_2$$

$$\frac{MHL \quad H^3}{M \quad H4L} = K_3$$

$$\frac{ML \quad H^4}{M \quad H4L} = K_4$$

$$\frac{MH2L \quad H}{MH3L} = K_{d1}$$

$$\frac{MHL \quad H}{MH2L} = K_{d2}$$

$$\frac{ML \quad H}{MHL} = K_{d3}$$

3.6.1. Titrationskurven von 1,2-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzyl-amino)aethan mit Kupfer(II).

Bestimmung der Liganddissoziationskonstanten:

Aus dem Verlauf der Titrationskurve (Figur 8) des freien, protonierten Liganden lässt sich vermuten, dass durch Natronlauge vier Protonen abgespalten werden. Da das letzte Proton in bereits stark basischem Gebiet frei wird, kann aus der Kurve der Aequivalenzpunkt nicht bestimmt werden. Wir rechnen daher mit dem theoretischen Wert von 0,495 ml.

Als Ausgangskonstanten werden geschätzt:

$$K_{a1} = 1o^{-6} \qquad K_{a2} = 1o^{-7} \qquad K_{a3} = 1o^{-8} \qquad K_{a4} = 1o^{-9}$$

Mit Hilfe von 2o eingelesenen Kurvenpunkten findet man als beste Konstanten:

$$K_{a1} = 6,714\ 1o^{-7} = \frac{H3L \quad H}{H4L}$$

$$K_{a2} = 4,5o1\ 1o^{-8} = \frac{H2L \quad H}{H3L}$$

$$K_{a3} = 2,o73\ 1o^{-9} = \frac{HL \quad H}{H2L}$$

$$K_{a4} = 1,688\ 1o^{-1o} = \frac{L \quad H}{HL}$$

Die Quadratsumme und die Standardabweichung berechnen sich auf

$$QC = 1,534\ 1o^{-4} \qquad ST = 2,84\ 1o^{-3}$$

Wie Figur 8 zeigt, stimmt die berechnete Kurve sehr gut mit der experimentellen überein.

Bestimmung der Konstanten der Komplexpartikel.

Der sehr flache Verlauf des Puffergebietes der 100% Kurve in Figur 8 deutet darauf hin, dass die Protonen nicht mehr einzeln abgespalten werden. Diese Vermutung bestätigt sich durch die mit dem allgemeinen Programm Step 3 gefundenen Konstanten und Konzentrationen der einzelnen Komplexpartikel.

Zur Berechnung werden folgende Grössen eingelesen:

S1 = 6,714 1o^{-7} (K_{a1}) EQ = o,495

S2 = 4,5o1 1o^{-8} (K_{a2}) SU = o,245

S3 = 2,o73 1o^{-9} (K_{a3}) KA = 2o

S4 = 1,688 1c^{-1o} (K_{a4}) ZK = o,o

C1 = 1o^{-4} (K_1)

C2 = 1o^{-8} (K_2)

C3 = 1o^{-12} (K_3)

C4 = 1o^{-16} (K_4)

Bei der Berechnung werden gefunden:

K_1 = 8,o87 1o^{-6} = $\frac{MH3L \cdot H}{M \cdot H4L}$

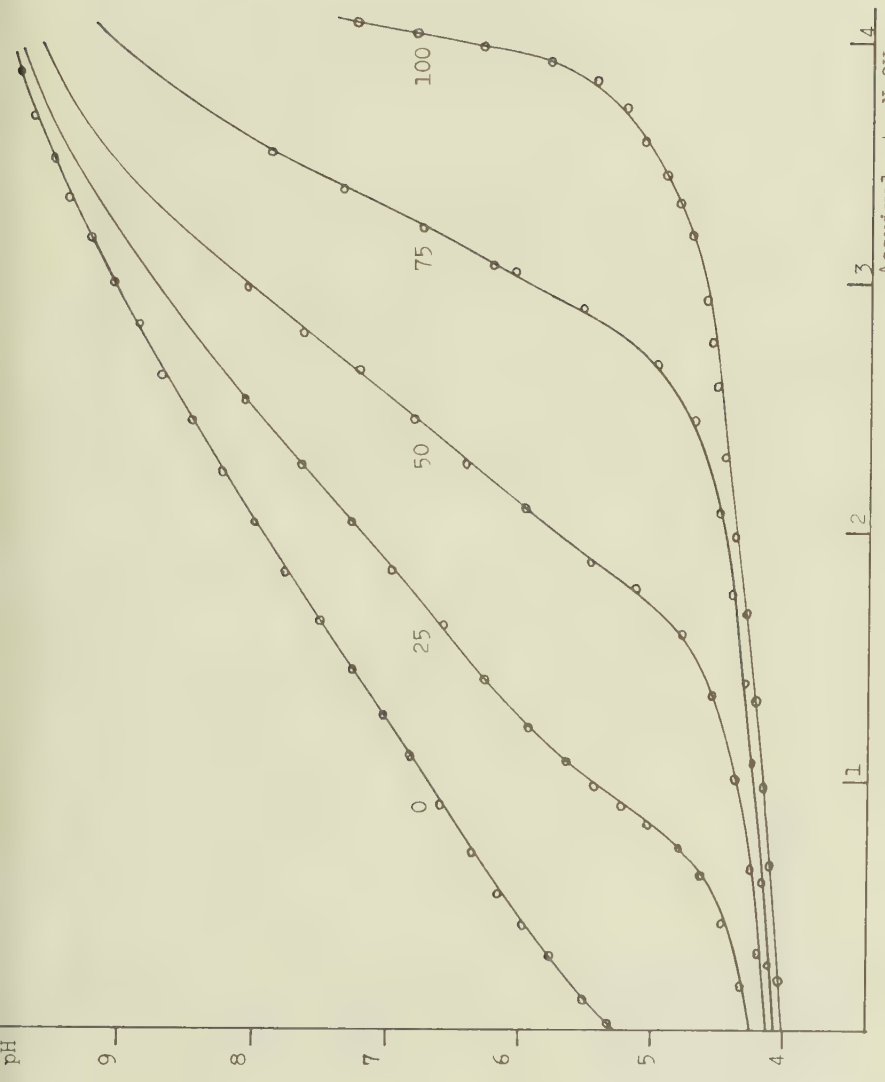
K_2 = 7,5o6 1c^{-9} = $\frac{MH2L \cdot H^2}{M \cdot H4L}$

K_3 = 7,o87 1o^{-1o} = $\frac{MHL \cdot H^3}{M \cdot H4L}$

K_4 = 1,7o6 1o^{-14} = $\frac{ML \cdot H^4}{M \cdot H4L}$

Mit diesen Konstanten lassen sich die 25%, 75% und 5o% Kurven sehr gut nachzeichnen. (Figur 8)

Hier die entsprechenden Quadratsummen und Standardabweichungen.



Figur 8 DHSAA + Kupfer(II).

——— exp. Kurve o berechnete Punkte

	QC	ST
25%	$7,77\ 1o^{-5}$	$3,33\ 1o^{-3}$
5o%	$3,28\ 1o^{-4}$	$5,4o\ 1o^{-3}$
75%	$4,87\ 1o^{-4}$	$5,7o\ 1o^{-3}$
1oo%	$3,19\ 1o^{-4}$	$4,1o\ 1o^{-3}$

Aus den berechneten Konzentrationen von MH3L,MH2L,MHL und ML ersieht man, dass MH3L und MH2L nie zu mehr als o,o1% vorliegen. (Vgl. Verteilungskurven Figur 9). Weiter wurden die OH-Werte durch das Verkleinern der Konstanten K_1 und K_2 um eine bis zwei Zehnerpotenzen praktisch nicht beeinflusst, was ebenfalls darauf schliessen lässt, dass MH3L und MH2L an den Gleichgewichtsreaktionen nicht beteiligt sind.

Um dies zu prüfen, berechnen wir den Basenverbrauch mit dem Programm Step 4, welches nur die Bildung der Partikel MHL und ML berücksichtigt.

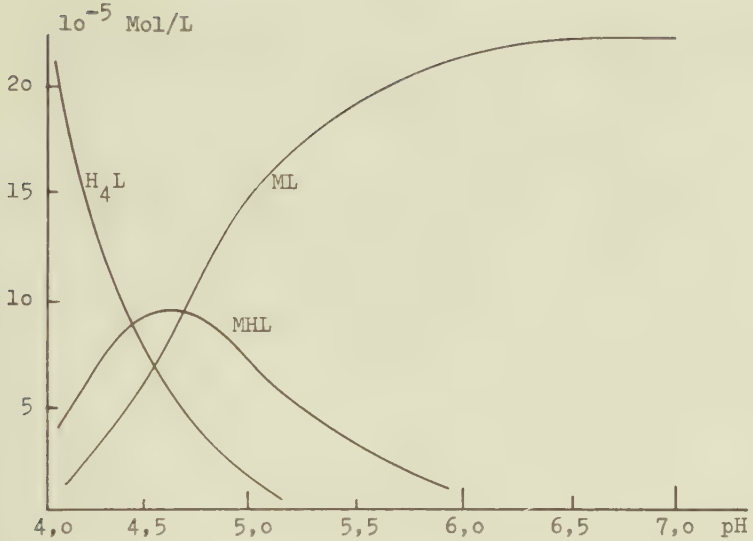
Wir setzen für $K_3 = 7,o87\ 1o^{-1o} = C1$

$K_{d3} = 2,4o8\ 1o^{-5} = C2$

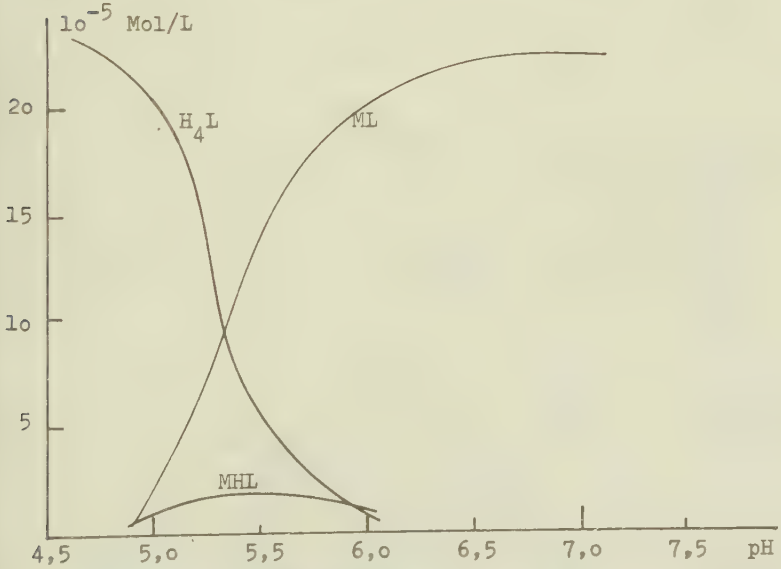
und erhalten folgende Abweichungen von den experimentellen Kurven:

	QC	ST
25%	$7,77\ 1o^{-5}$	$3,33\ 1o^{-3}$
5o%	$2,34\ 1o^{-4}$	$4,61\ 1o^{-3}$
75%	$4,88\ 1o^{-4}$	$5,7o\ 1o^{-3}$
1oo%	$3,18\ 1o^{-4}$	$4,o9\ 1o^{-3}$

Durch diese gleichbleibenden Abweichungen wird die Abspaltung in einem Dreiprotonen- und einem Einprotonenschritt bestätigt.



Figur 9 Verteilungskurven DHSAA + 100% Kupfer(II).



Figur 11 Verteilungskurven DHSAP + 100% Kupfer(II).

3.6.2. Titrationskurven von 1,3-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)propan mit Kupfer(II).

Bestimmung der Ligandkonstanten:

Bei den qualitativen Aussagen haben wir festgehalten, dass mit steigender Anzahl von Methylengruppen sich die Konstanten ändern, dass aber immer noch vier Protonen frei werden. Wir können also auch hier Step 1 anwenden. Als geschätzte Konstanten werden die Werte von DHSAA eingelesen.

Berechnete Grössen:

$$S1 = 8{,}55\ 1o^{-8} = K_{a1}$$
$$S2 = 2{,}o2\ 1o^{-8} = K_{a2}$$
$$S3 = 5{,}41\ 1o^{-1o} = K_{a3}$$
$$S4 = 8{,}36\ 1o^{-11} = K_{a4}$$

Mit diesen Konstanten erhalten wir eine sehr gute Annäherung der Kurve. (Figur 1o).

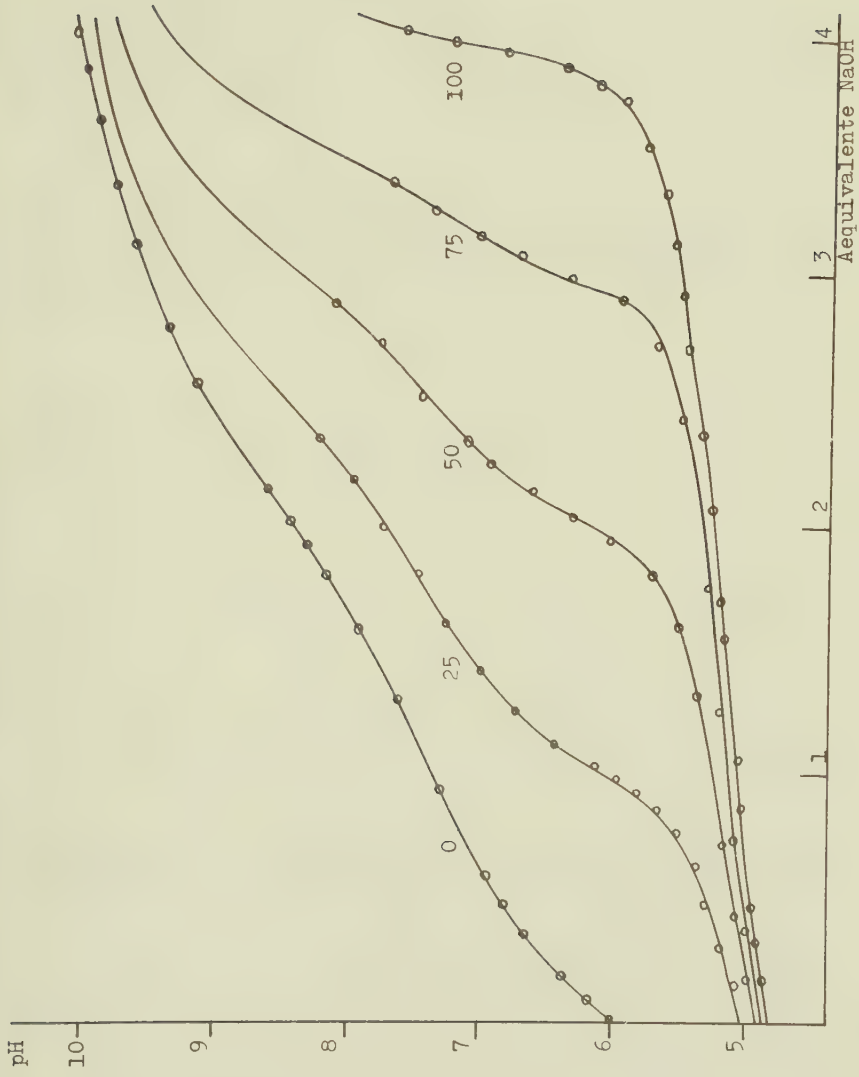
$$QC = 6{,}71\ 1o^{-5} \qquad ST = 1{,}88\ 1o^{-3}$$

Bestimmung der Komplexgleichgewichtskonstanten:

Das Puffergebiet der 1oo% Kurve dieses Komplexes zeigt praktisch die gleiche Steigung wie dasjenige des DHSAA-Komplexes. Als Ausgangskonstanten wählen wir wiederum die vorherigen Werte und rechnen mit Step 3. Dabei finden wir:

$$C1 = 9{,}434\ 1o^{-5} = K_1$$
$$C2 = 8{,}765\ 1o^{-8} = K_2$$
$$C3 = 2{,}o76\ 1o^{-13} = K_3$$
$$C4 = 4{,}3o2\ 1o^{-18} = K_4$$

Wie die folgenden Quadratsummen und Standardabweichungen der einzelnen Prozentkurven zeigen, lassen sich die Kurven mit diesem allgemeinen Programm und diesen Konstanten bereits gut nachzeichnen. (Figur 1o).



Figur 1o DHSAP + Kupfer(II).

——— exp. Kurve o berechnete Punkte

	QC	ST
25%	$9,45\ 10^{-4}$	$8,05\ 10^{-3}$
50%	$1,06\ 10^{-3}$	$9,04\ 10^{-3}$
75%	$1,29\ 10^{-3}$	$9,62\ 10^{-3}$
100%	$7,48\ 10^{-3}$	$1,20\ 10^{-2}$

Die Verteilungskurven(Figur 11)zeigen, dass auch hier die Partikel MH3L und MH2L praktisch nicht gebildet werden. Aus diesem Grund berechnen wir die Kurven ebenfalls mit Step 4 und den Konstanten

$$K_3 = 2,076\ 10^{-13} = C1$$

$$K_{d3} = 2,072\ 10^{-5} = C2$$

Als Quadratsummen und Standardabweichungen erhalten wir jetzt:

	QC	ST
25%	$1,20\ 10^{-4}$	$3,16\ 10^{-3}$
50%	$3,75\ 10^{-4}$	$5,33\ 10^{-3}$
75%	$3,20\ 10^{-4}$	$4,78\ 10^{-3}$
100%	$3,09\ 10^{-4}$	$4,26\ 10^{-3}$

Es resultiert dabei also eine bessere Annäherung der Kurven, was uns veranlasst auch hier einen 3,1 Mechanismus anzunehmen.

3.6.3. Titrationskurven von 1,4-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)butan mit Kupfer(II).

Dissoziationskonstanten des Liganden.

Mit dem Unterprogramm Step 1 erhalten wir

$$S1 = 6,617\ 10^{-8} = K_{a1}$$

$$S2 = 1,943\ 10^{-8} = K_{a2}$$

$$S3 = 1,799\ 10^{-10} = K_{a3}$$

$$S4 = 4,807\ 10^{-11} = K_{a4}$$

$$QC = 1{,}53\ 1o^{-4} \qquad ST = 2{,}84\ 1o^{-3}$$

Die gute Uebereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werte zeigt Figur(12), doch können K_{a3} und K_{a4} nicht mehr als absolut zuverlässig angesehen werden.

Gleichgewichtskonstanten des Komplexes:

Mit Hilfe von 2o Kurvenpunkten der 1oo% Kurve berechnen wir mit dem Programm Step 3 und den Werten der Komplexkonstanten von DHSAP als geschätzte C1,C2,C3,C4 die Bruttokonstanten und erhalten:

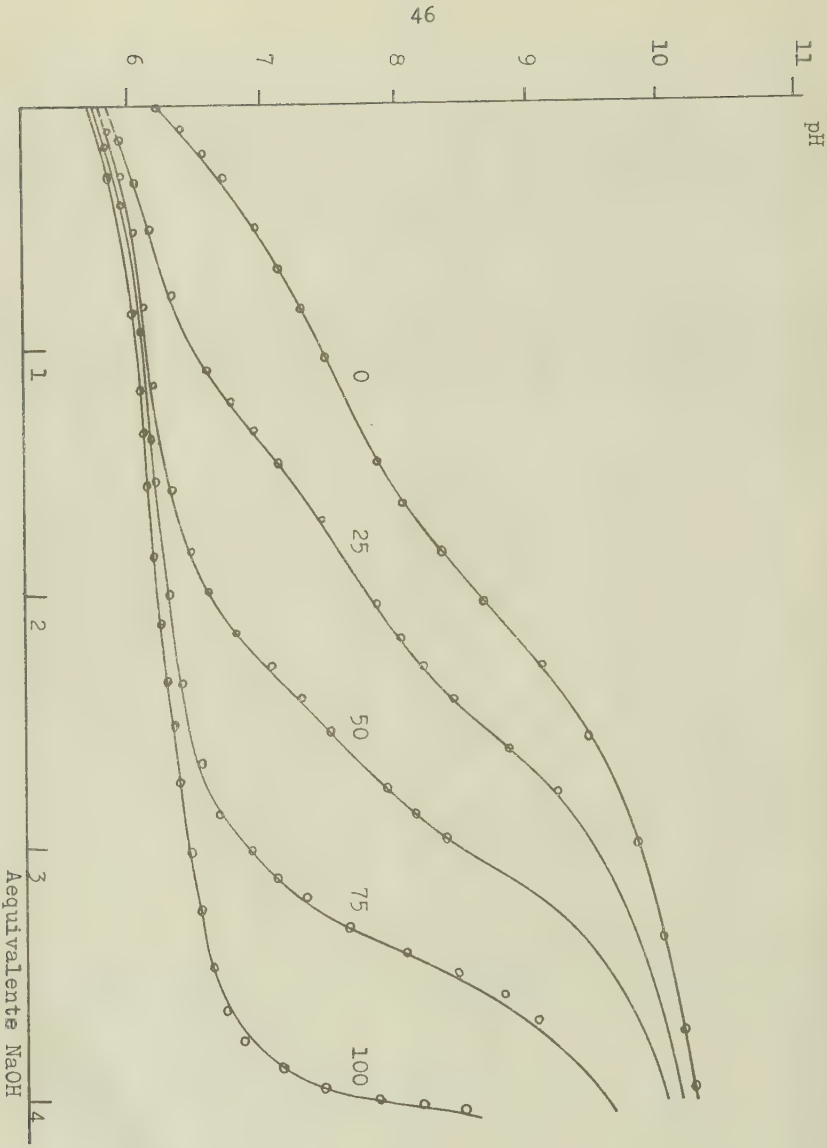
$$C1 = 2{,}912\ 1o^{-1o} = K_1$$
$$C2 = 5{,}664\ 1o^{-1o} = K_2$$
$$C3 = 2{,}193\ 1o^{-18} = K_3$$
$$C4 = 1{,}265\ 1o^{-21} = K_4$$

	QC	ST
25%	$1{,}18\ 1o^{-4}$	$3{,}84\ 1o^{-3}$
5o%	$2{,}21\ 1o^{-4}$	$3{,}96\ 1o^{-3}$
75%	$3{,}77\ 1o^{-4}$	$4{,}58\ 1o^{-3}$
1oo%	$3{,}7o\ 1o^{-4}$	$4{,}55\ 1o^{-3}$

Wie aus diesen QC und ST ersichtlich ist, bilden diese Konstanten bereits eine gute Näherung.
Aus dem Verlauf der Konstanten und vorallem aus den Verteilungskurven (Figur 13) sieht man, dass die Partikel MH3L und MHL nicht berücksichtigt werden müssen. Genau die gleichen Ergebnisse liefert uns Trick 2, wo K_{a3} und K_{a4} nicht mehr berücksichtigt werden[5].
Mit dem Unterprogramm Step 5, gebaut für zwei Zweiprotonenschritte, erhalten wir eine sehr gute Uebereinstimmung mit den experimentellen Werte. (Figur 12).

In Step 5 eingesetzte Konstanten:

$$K_2 = 5{,}664\ 1o^{-1o} = C1 \qquad K_4 = 1{,}255\ 1o^{-21} = C2$$



Figur 12 DHSAB + Kupfer(II).

——— exp. Kurve

o berechnete Punkte

Als Quadratsummen und Standardabweichungen ergeben sich praktisch genau die gleichen Werte wie mit Step 3. Damit dürften die zwei Zweierschritte erwiesen sein.

3.6.4. Titrationskurven von 1,1o-Di-(2-hydroxy-5-sulfobenzylamino)decan mit Kupfer(II).

Qualitativ erkennt man aus der Ligandkurve (Figur 14), dass hier die Differenz zwischen K_{a3} und K_{a2} noch grösser wird und dass die Abspaltung der beiden letzten Protonen noch stärker ins Basische verschoben ist. Auch hier sind die beiden Werte K_{a3} und K_{a4} nicht mehr genau bestimmbar.

Mit Programm Step 1 erhalten wir die Werte:

$$C1 = 5{,}78\ 1o^{-8} = K_{a1}$$

$$C2 = 1{,}o7\ 1o^{-8} = K_{a2}$$

$$(C3 = 2{,}67\ 1o^{-11} = K_{a3})$$

$$(C4 = 7{,}o8\ 1o^{-12} = K_{a4})$$

$$QC = 2{,}5\ 1o^{-5} \qquad ST = 2{,}o7\ 1o^{-3}$$

Gleichgewichtskonstanten des Komplexes.

Das zwischen pH 6 und 7 liegende Puffergebiet der 1oo% Kurve ist nicht mehr so extrem flach wie bei DHSAA und DHSAP. Mit Step 3 finden wir als beste Näherungswerte der Konstanten:

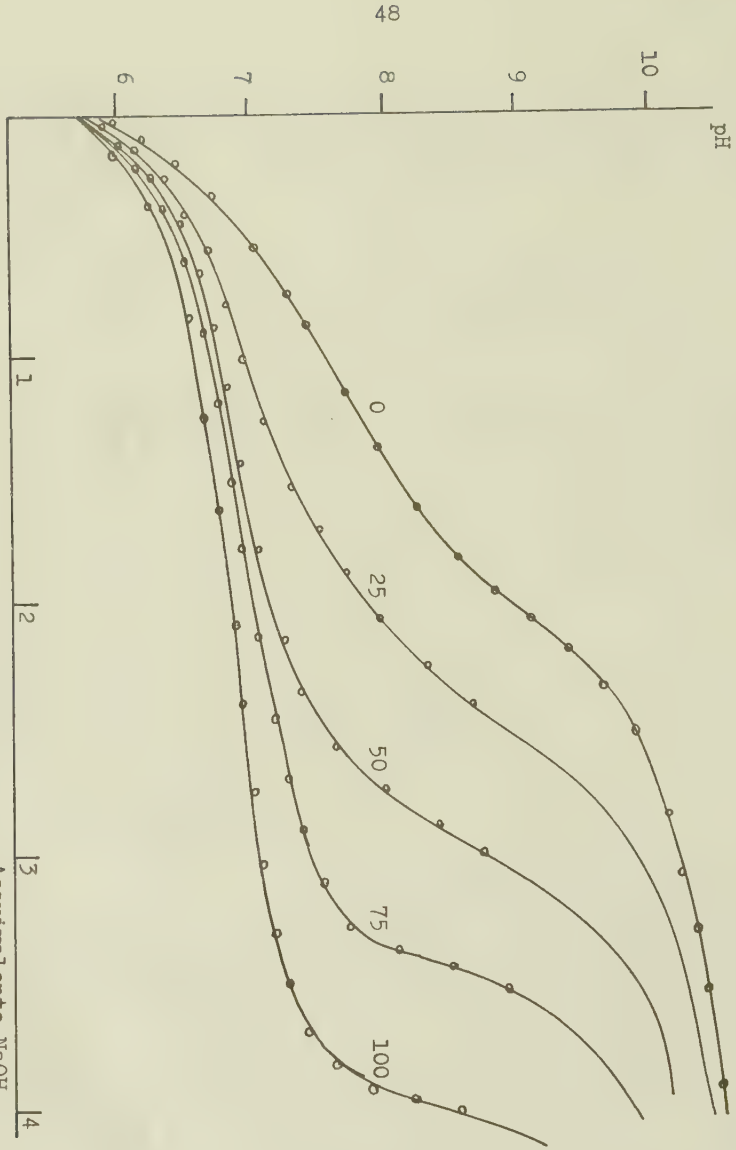
$$C1 = 5{,}2o\ 1o^{-4} = K_1$$

$$C2 = 3{,}96\ 1o^{-11} = K_2$$

$$C3 = 1{,}47\ 1o^{-18} = K_3$$

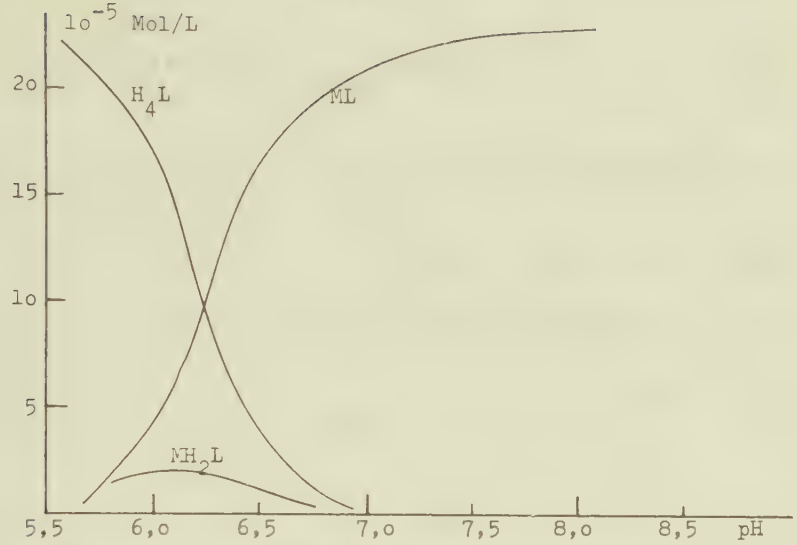
$$C4 = 4{,}35\ 1o^{-24} = K_4$$

	QC	ST
25%	$1{,}47\ 1o^{-4}$	$3{,}6\ 1o^{-3}$
5o%	$2{,}3\ 1o^{-4}$	$4{,}4\ 1o^{-3}$

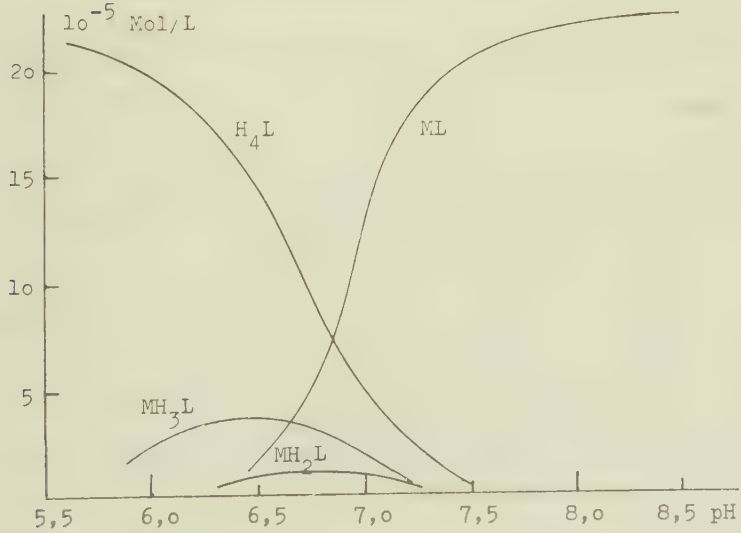


Figur 14 DHSAD + Kupfer(II).

—— exp. Kurve o berechnete Punkte



Figur 13 Verteilungskurven DHSAB + 100% Kupfer(II).



Figur 15 Verteilungskurven DHSAD + 100% Kupfer(II).

75%	$4{,}3\ 1o^{-5}$	$1{,}7\ 1o^{-3}$
1oo%	$3{,}2\ 1o^{-4}$	$4{,}2\ 1o^{-3}$

Die Verteilungskurven (Figur 15) zeigen, dass MH3L maximal zu 18%, MH2L zu 7% und MHL zu 2% vorkommen. Die Kontrolle mit Trick 2 ergibt dieselben Resultate, da auch hier die ungenauen Konstanten K_{a3} und K_{a4} nicht wirksam werden.

Die Berechnung der OH-Werte mit Step 6 -4Protonen in vier Schritten- ergibt mit folgenden Konstanten genau die gleichen Abweichungen wie oben.

$$C1 = 5{,}194\ 1o^{-4} = K_1$$
$$C2 = 7{,}624\ 1o^{-8} = K_{d1}$$
$$C3 = 3{,}7o2\ 1o^{-8} = K_{d2}$$
$$C4 = 2{,}968\ 1o^{-6} = K_{d3}$$

Konstante K_{d3} lässt erkennen, dass die Partikel MHL wieder sehr schnell zerfällt und dadurch nie in bedeutender Konzentration vorliegen kann.

Ob man die Partikel MHL oder sogar auch MH2L weglassen kann, prüfen wir mit Step 3, indem wir K_3 und K_2 verkleinern und den Einfluss auf QC und ST beobachten.

Eine Variation der Konstanten K_3, welche für die Bildung von MHL verantwortlich ist, zeigt praktisch keine Veränderung der berechneten Kurve, wie folgende Werte zeigen.

$K_3 = 1{,}466\ 1o^{-18}$	75%	$QC = 4{,}3\ 1o^{-5}$	$ST = 1{,}75\ 1o^{-3}$
$K_3 = 1{,}466\ 1o^{-19}$	75%	$QC = 5{,}1\ 1o^{-5}$	$ST = 1{,}9o\ 1o^{-3}$
$K_3 = 1{,}466\ 1o^{-2o}$	75%	$QC = 5{,}2\ 1o^{-5}$	$ST = 1{,}92\ 1o^{-3}$
$K_3 = 1{,}466\ 1o^{-21}$	75%	$QC = 5{,}3\ 1o^{-5}$	$ST = 1{,}92\ 1o^{-3}$

Dies bedeutet also, dass der Partikel MHL vernachlässigt werden darf.

MH2L, das zu 7% vorkommt, darf,wie folgende Aufstellung zeigt, nicht eliminiert werden.

$K_2 = 3{,}96\ 1o^{-11}$ 75% $QC = 4{,}3\ 1o^{-5}$ $ST = 1{,}7\ 1o^{-3}$
$K_2 = 3{,}96\ 1o^{-12}$ 75% $QC = 2{,}4\ 1o^{-4}$ $ST = 4{,}5\ 1o^{-3}$

Wir finden hier also einen Mechanismus, bei dem zuerst zwei Protonen einzeln und anschliessend zwei Protonen zusammen frei werden.

Das konkrete Programm Step 7 liefert uns genau die gleichen Werte wie Step 3, was uns den 1,1,2 Mechanismus bestätigt. Die Uebereinstimmung der berechneten mit der experimentellen Kurve zeigt uns Figur (14).

In Step 8 eingesetzte Konstanten:

$C1 = 5{,}194\ 1o^{-4} = K_1$
$C2 = 7{,}624\ 1o^{-8} = K_{d1}$
$C3 = 1{,}099\ 1o^{-13} = K_{d23}$

QC und ST bleiben genau die gleichen wie oben.

3.6.5. Titrationskurven von o-Hydroxybenzylamin mit Kupfer(II).

Ligandkurve:

Aus der Hydrochlorid des o-Hydroxybenzylamins, welches das Gerüst der halben andern Liganden besitzt, lassen sich mit Natronlauge zwei Protonen frei setzen. Die entsprechenden Dissoziationskonstanten berechnen wir mit Hilfe von Step 2.

Als beste Werte finden wir

$C1 = 8{,}16\ 1o^{-10} = K_{a1} = \frac{HL \cdot H}{H2L}$
$C2 = 1{,}1c\ 1o^{-11} = K_{a2} = \frac{L \cdot H}{HL}$
$QC = 2{,}5\ 1o^{-4}$ $ST = 3{,}6\ 1o^{-3}$

Auswertung der Komplexkurven.

Dadurch, dass das o-Hydroxybenzylamin nur zwei Koordinations-

fähige Stellen besitzt und ohne Hydroxidbildung nur 5o% Kupfer zugefügt werden können, müssen wir annehmen, dass ein Komplex mit dem Verhältnis Ligand:Metall 2 : 1 entsteht.

Vermutlicher Mechanismus:

$$M^{2+} + H2L \rightleftharpoons ML + 2H^{+}$$

$$ML + H2L \rightleftharpoons ML_2^{2-} + 2H^{+}$$

Das Programm Step 7 bezieht sich auf obigen Mechanismus und liefert folgende Werte:

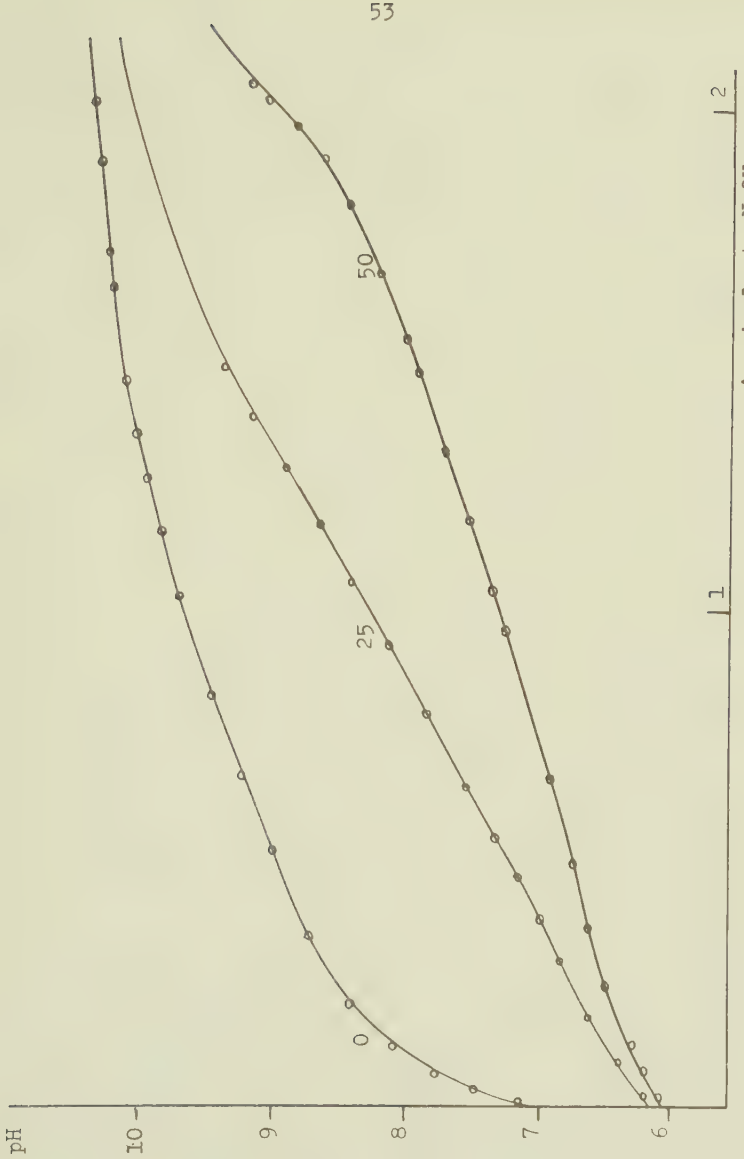
$$C1 = 7{,}65\ 1o^{-11} = K_1 = \frac{ML\ H^2}{M\ H2L}$$

$$C2 = 8{,}35\ 1o^{-13} = K_2 = \frac{ML2\ H^2}{ML\ H2L}$$

25%	$QC = 2{,}2\ 1o^{-4}$	$ST = 3{,}8\ 1o^{-3}$
5o%	$QC = 2{,}6\ 1o^{-4}$	$ST = 3{,}7\ 1o^{-3}$

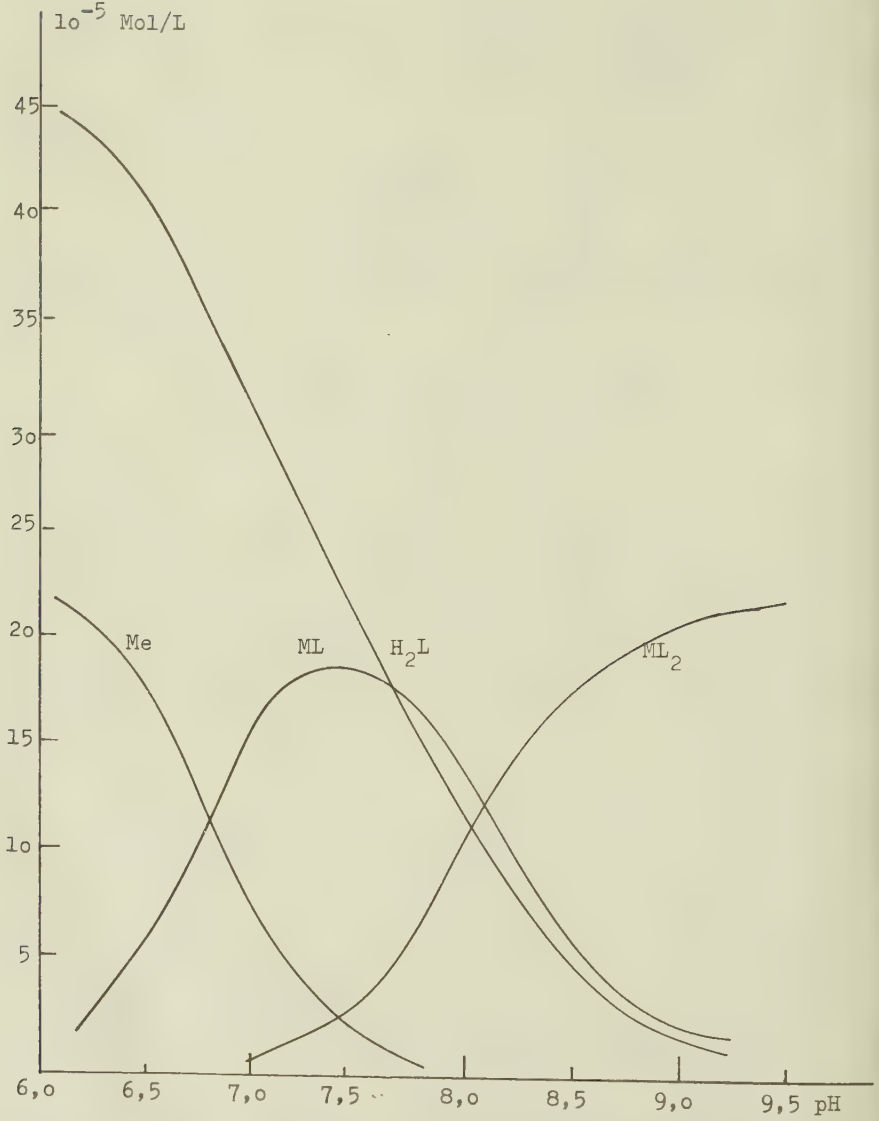
Wie Figur (16) zeigt, darf angenommen werden, dass dieser Konstantensatz der Bildung dieses Komplexes zugeordnet werden darf.

Figur 17 zeigt die Verteilung der einzelnen Partikel in Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration.



Figur 16 HBA + Kupfer(II).

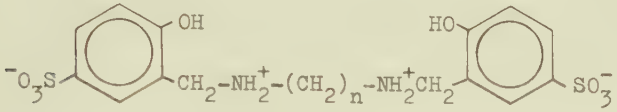
——— exp. Kurve o Berechnete Punkte



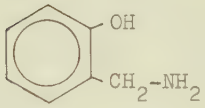
Figur 17 Verteilungskurven von HBA + 50% Kupfer(II).

4. DISKUSSION.

Wir haben in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Substanzen synthetisiert, die wir hier unter Benennung mit Kurznamen nochmals anführen möchten.



n = 2 DHSAA
n = 3 DHSAP
n = 4 DHSAB
n = 1o DHSAD



HBA

Anschliessend wurde die Fähigkeit zur Komplexbildung mit Kupfer(II), Vanadium(III), Vanadium(IV) und Kobalt(II) untersucht.

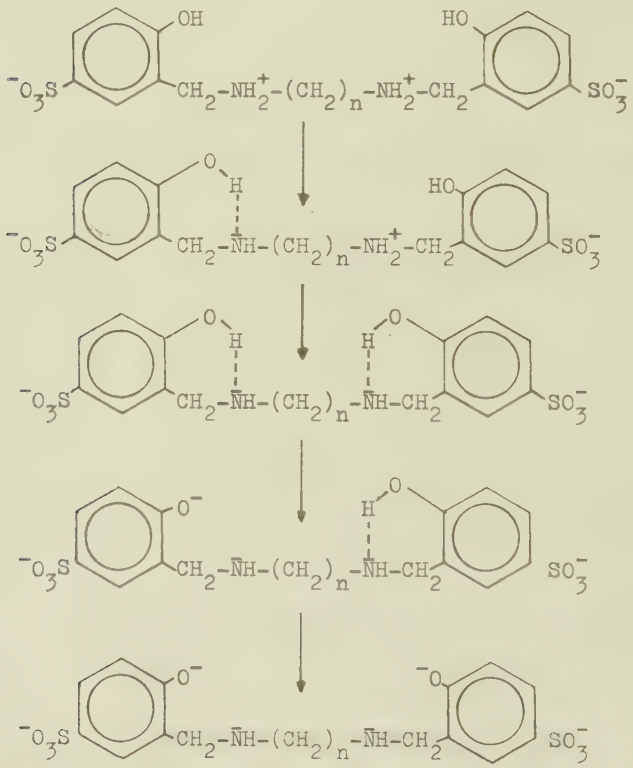
Mit Kupfer(II) erfolgt mit allen oben angegebenen Liganden eine Bildung von stabilen Komplexpartikeln. Durch mathematische Auswertungen der Titrationskurven mittels eines Digitalcomputers haben wir für diese Komplexe die Bildungs- und Stabilitätskonstanten bestimmt.

Im Folgenden sollen die gefundenen Ergebnisse diskutiert werden. Dabei soll zuerst versucht werden, die Dissoziationskonstanten der einzelnen , freien, protonierten Liganden durch einen Deprotonierungsmechanismus zu interpretieren.

4.1.1.

L'Eplattenier, Murase & Martell[21] schlagen für die Deprotonie-

rung von N,N'-Aethylen-bis-(2-o-hydroxyphenyl)-glycin (EHPG) einen Mechanismus vor, der nach folgendem Schema auch auf unsere Liganden angewendet werden kann.



Dass auch bei unseren Liganden, trotz der auf die Phenolprotonen azidifizierend wirkenden Sulfogruppen, zuerst die Ammoniumprotonen durch Natronlauge neutralisiert werden, dürfen wir aus folgenden Ueberlegungen annehmen.

Die Phenolprotonen des EHPG werden bei pH lo,6 und 11,9 frei gesetzt. Diese Erhöhung der Basizität gegenüber Phenol beruht auf der H-Brückenbildung. Vergleiche mit Sulfosalicylsäure und Salicylsäure zeigen demgegenüber eine azidifizierende Wirkung durch die Sulfogruppe von ca. 1,5 pH-Einheiten, d.h. die Phenol-

protonen unserer Liganden sollten einen pK-Wert von 9 bis 10,5 aufweisen. Tatsächlich finden wir mit unseren Berechnungen Konstanten in diesem Gebiet, die wir diesen Phenolprotonen zuordnen können. Die Ammoniumprotonen werden bereits zwischen pH 6 und 8 frei.

Weiter zeigt der Verlauf der K_{a1} und K_{a2}-Werte bei den Liganden, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den beiden positiv geladenen Aminogruppen nur bis zu n=3 wirksam sind. Bei den höheren Homologen ändern sich die pK-Werte praktisch nicht mehr.
Die Verschiebung der beiden Phenol-pK-Werte bei DHSAB und DHSAD muss dahin gedeutet werden, dass in diesem Gebiet (pH grösser 10) die potentiometrischen Auswertungen mit einem ziemlich grossen Fehler behaftet sind.

Dass die für diese beiden Komplexe gebrauchten Unterprogramme Step 3,5,6,7 nicht speziell für zweibasische Liganden umgebaut wurden, hat seinen Grund darin, dass wir keine Komplexkurven auswerten mussten, die in einem pH-Gebiet verlaufen, wo diese beiden Konstanten wirksam werden. Im Weiteren haben wir die mit Step 3 berechneten Bruttokonstanten mit Trick 2 (Unterprogramm für vier Bruttokonstanten mit einem vierzähnigen zweibasischen Liganden[5]) getestet und genau die gleichen Quadratsummen und Standardabweichungen gefunden.
Dies zeigt, dass K_{a3} und K_{a4} hier keinen Einfluss haben, sondern erst bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten berücksichtigt werden müssen.

4.1.2. Liganddissoziationskonstanten.

	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}	K_{a4}
DHSAA	$6{,}71\ 10^{-7}$	$4{,}50\ 10^{-8}$	$2{,}07\ 10^{-9}$	$1{,}68\ 10^{-10}$
DHSAP	$8{,}55\ 10^{-8}$	$2{,}02\ 10^{-8}$	$5{,}41\ 10^{-10}$	$8{,}36\ 10^{-11}$
DHSAB	$6{,}62\ 10^{-8}$	$1{,}94\ 10^{-8}$	$(1{,}80\ 10^{-10})$	$(4{,}80\ 10^{-11})$
DHSAD	$5{,}78\ 10^{-8}$	$1{,}07\ 10^{-8}$	$(2{,}67\ 10^{-11})$	$(7{,}08\ 10^{-12})$
HBA	$3{,}16\ 10^{-10}$	$1{,}10\ 10^{-11}$		

4.1.3. Bruttokonstanten der Komplexe.

	K_1	K_2	K_3	K_4
DHSAA			$7{,}08\ 10^{-10}$	$1{,}70\ 10^{-14}$
DHSAP			$2{,}07\ 10^{-13}$	$4{,}30\ 10^{-18}$
DHSAB		$5{,}66\ 10^{-10}$		$1{,}26\ 10^{-21}$
DHSAD	$5{,}19\ 10^{-4}$	$3{,}96\ 10^{-11}$		$4{,}32\ 10^{-23}$
HBA		$7{,}64\ 10^{-11}$		$6{,}38\ 10^{-23}$

4.1.4. Brutto- und Dissoziationskonstanten der Komplexe.

	K_2	K_3	K_{d3}	$K_{d2,3}$
DHSAA		$7{,}08\ 10^{-10}$	$2{,}4\ 10^{-5}$	
DHSAP		$2{,}07\ 10^{-13}$	$2{,}1\ 10^{-5}$	
DHSAB	$5{,}66\ 10^{-10}$			$2{,}8\ 10^{-12}$
DHSAD	$3{,}96\ 10^{-11}$			$1{,}1\ 10^{-13}$
HBA	$7{,}64\ 10^{-11}$			$8{,}35\ 10^{-13}$

******

4.2.

Mit Hilfe der berechneten Komplexbildungskonstanten wollen wir versuchen, mögliche Bildungsmechanismen und Strukturen der Komplexpartikeln und der Zwischenprodukte zu finden. Dabei möchten wir festhalten, dass mit den von uns angewendeten Methoden keine eindeutigen Aussagen über Strukturen gemacht werden können.

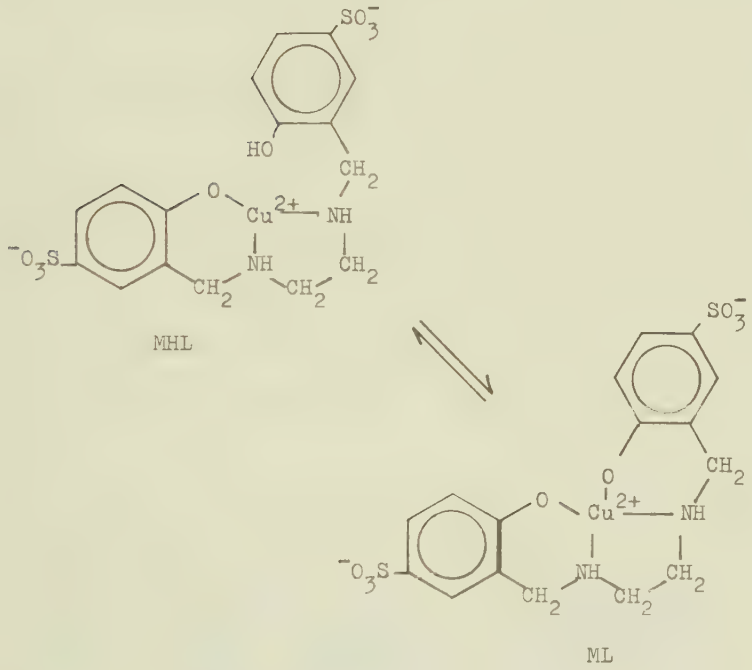
4.2.1. Mögliche Strukturen der Komplexe mit mittlerem 5- oder 6-Ring.

Für die Kupferkomplexe mit DHSAA (n=2, 5-Ring) und DHSAP (n=3, 6-Ring) finden wir einen Bildungsmechanismus, der über folgende

Stufen verläuft:

$$M^{2+} + H4L \underset{}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} MHL^{-} + 3H^{+}$$

$$MHL^{-} \underset{K_{d3}}{\rightleftharpoons} ML^{2-} + H^{+}$$



analog für n = 3

Die Abspaltung der beiden Ammoniumprotonen und des einen Phenolprotons in einem Schritt ist durch den relativ grossen Chelateffekt der 5- und 6-Ringe bedingt[22]. Dass der zweite 6-Ring erst in einem zweiten Schritt entsteht, lässt sich durch eine gewisse sterische Hinderung der zweiten Phenolgruppe erklären. Diese Hinderung kann in einem Kalottenmodell leicht festgestellt werden. Weiter zeigt uns das Kalottenmodell, dass eine primäre Koordination über beide Aminogruppen stabiler ist, als eine solche

über beide OH-Gruppen.

Obige Strukturen werden noch dadurch bekräftigt, dass die Konstanten K_{d3} = 2,o7 $1o^{-5}$ für DHSAA und K_{d3} = 2,4 $1o^{-5}$ für DHSAP praktisch gleich gross sind. Es muss sich also um eine Reaktion handeln, die bei beiden Komplexen sehr ähnlich ist. Tatsächlich hat n auf die Koordination dieser zweiten Phenolgruppe keinen Einfluss.

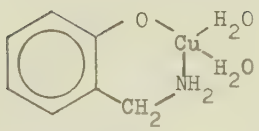
4.2.2. Mögliche Strukturen der Komplexpartikeln mit n = 4.

Diese Strukturen lassen sich am besten erklären, wenn wir zuerst die Bildung des Komplexes zwischen o-Hydroxybenzylamin und $Cu^{(II)}$ betrachten. Für diesen Komplex haben wir die Summenformel ML_2 gefunden und folgenden Mechanismus angenommen.

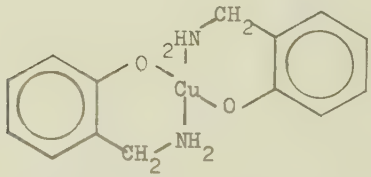
$$M^{2+} + H2L \rightleftharpoons ML + 2H^+$$

$$ML + H2L \rightleftharpoons ML_2^{2-} + 2H^+$$

Strukturen:

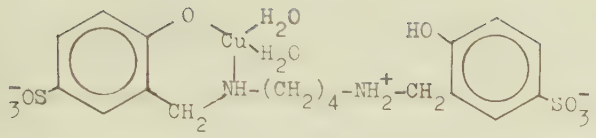


I (ML)



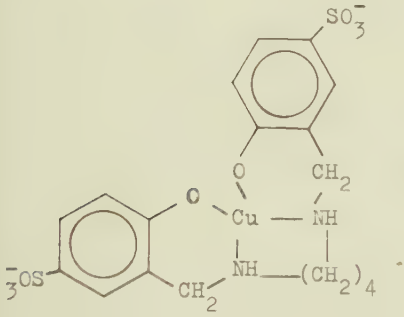
II (ML_2)

Die Konstante für die Bildung von I beträgt 7,6 $1o^{-11}$. Für den Komplex mit DHSAB finden wir ebenfalls einen Mechanismus, in dem im ersten Schritt zwei Protonen frei werden und zwar mit einem K_2 von 5,6 $1o^{-1o}$. Eine primäre Koordination über beide Stickstoffatome scheint unwahrscheinlich, da Cu-Diaminokomplexe mit n grösser 3 nicht stabil sind. Wir können also annehmen, dass der Partikel MH2L die Struktur III zuzuordnen ist.



III

Dieses Zwischenprodukt ist nicht sehr stabil und geht rasch über in



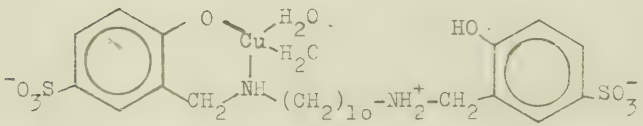
Die Konstante $K_{d2,3}$ beträt $2{,}8\ 10^{-12}$. Für die Bildung von II finden wir $8{,}35\ 10^{-13}$. Der kleinere pK-Wert für DHSAB kann durch die azidifizierende Wirkung der Sulfogruppe bedingt sein, da ja gegenüber I schon die Bildung des Zwischenproduktes III bei etwas tieferem pH erfolgt. Möglicherweise kann auch der mittlere 7-Ring noch eine stabilisierende Wirkung zeigen.

4.2.3. Strukturen für n = 10.

Wir haben uns bei den Auswertungen von Anfang an auf monomere Komplexpartikeln beschränkt und wollen versuchen, auch hier plausible monomere Zwischenprodukte zu formulieren, ohne die von Kirson und Sechter[23] vorgeschlagenen Möglichkeiten zu berücksichtigen.

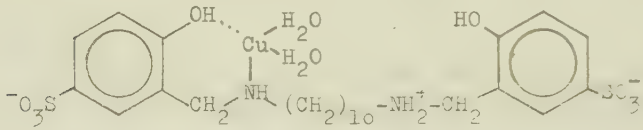
Die gefundenen Konstanten fordern für DHSAD-Komplexe einen

1,3... Programmus ... weiter zeigt uns die Verteilungskurve (Figur 15) der einzelnen Partikel, dass MH3L relativ stabil (18%) ist, hingegen die Stabilität von MH2L etwa in der gleichen Grössenordnung liegt wie bei DHSAB. Weiter ist die Konstante für die Bildung von MH2L fast identisch mit der Konstanten für ML (L=HBA), was bedeutet, dass MH2L der Struktur IV entsprechen kann.



IV (MH2L)

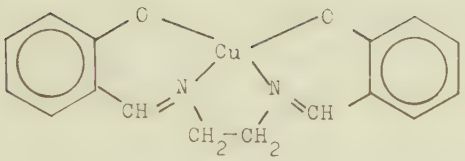
Die relativ grosse Stabilität von MH3L



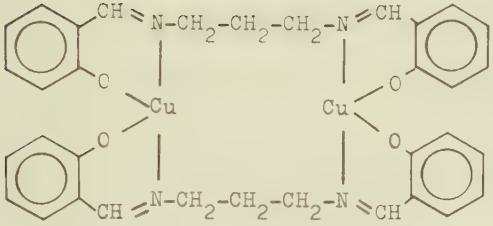
V (MH3L)

lässt sich vielleicht so erklären, dass Partikel V gebildet wird und das zweite Proton hier aber später frei wird als bei DHSAB und zwar erst in dem Moment, wo das Kupfer mit dem zweiten Stickstoff und der zweiten Phenolgruppe koordiniert. Der zweite Schritt, d.h. Koordinierung der restlichen beiden Stellen erfolgt analog zu DHSAB. Dass die Koordinierung bei höherem pH erfolgt ($1{,}1\ 10^{-13}$) dürfte durch die geringere Stabilität des 13-Ringes bedingt sein.

Die oben angeführten Autoren Kirson und Sechter[23] haben die entsprechenden Komplexe aus den unsulfurierten Schiff'schen Basen hergestellt und an Hand von Spektren (UV) und Elementaranalysen folgende Strukturen postuliert:



n = 2

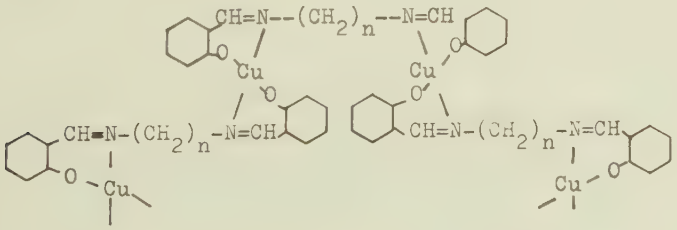


n = 3

Im Kalottenmodell kann nur die Partikel mit n = 2, welche unserer postulierten Struktur entspricht, hergestellt werden. Die Struktur mit n = 3 lässt sich im Modell nicht aufbauen. Es scheint auch unwahrscheinlich, dass anstelle des relativ stabilen 6-Ringes ein 12-Ring gebildet wird.

Für n=4 oder grösser schlagen die Autoren Polymerisation vor. Da aber bei unseren Berechnungen gezeigt werden kann, dass die Bruttokonstanten K_4 der Komplexe laufend abnehmen, kann man annehmen, dass keine Polymerisation eintritt, sonst müsste die Konstante K_4 für n=4 und n=lo die gleiche sein.

Struktur des Polymerisates:



Die Absorptionsmaxima dieser von Airsen und Sechter gefundenen Komplexe liegen bei 38o nm (stark) und 6oo nm (schwach), was praktisch den Wellenlängen unserer Komplexspektren entspricht. (Figuren 18,19,2o,21).
Da die Verschiebungen der Maxima mit steigendem pH sehr klein sind, können wir jedoch auf Grund der Spektren keine Aussagen machen.

4.3. Stabilität der verschiedenen Komplexe.

Die Stabilitätskonstanten

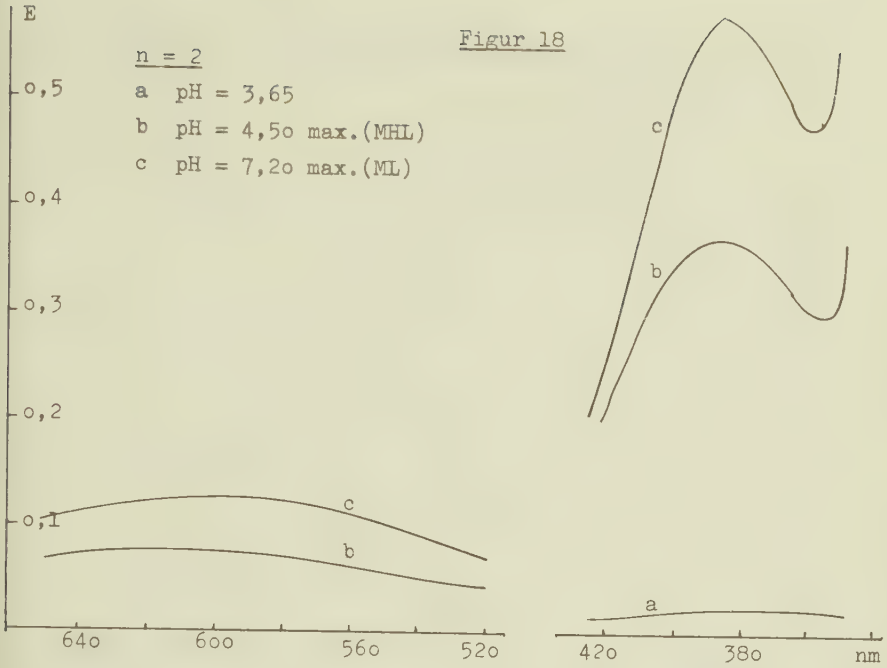
$$\frac{ML}{M \quad L} = \frac{ML \quad H^4}{M \quad H4L} \Big/ \frac{H^4 \quad L}{H4L}$$

lassen sich für die Komplexe mit DHSAA und DHSAP genau berechnen, bei DHSAB und DHSAD nehmen wir für K_{a3} und K_{a4}, die potentiometrisch nicht mehr genau bestimmt werden können, die Mittelwerte $5\ 1o^{-1o}$ und $5\ 1o^{-11}$.

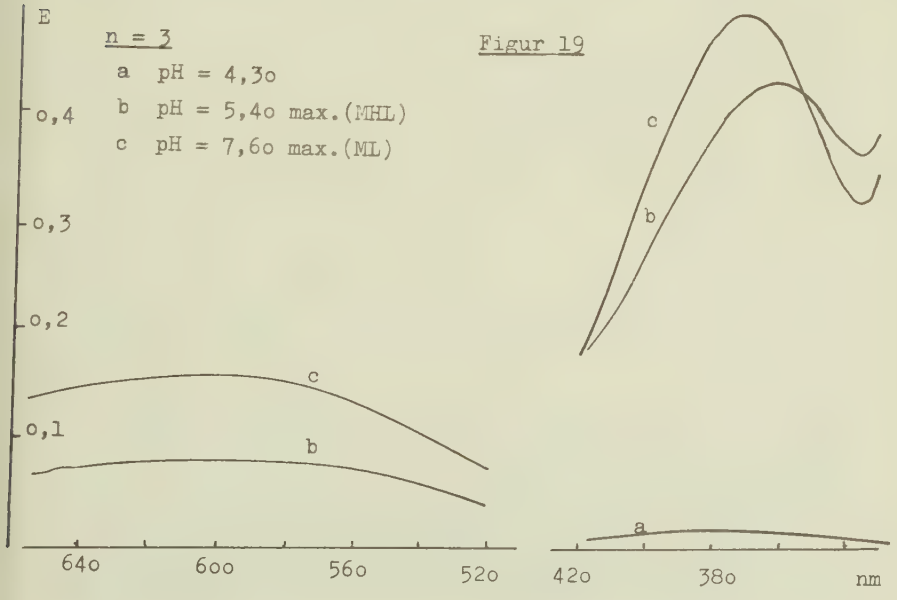
Die folgende Tabelle zeigt, dass die Stabilität beim 5-Ring am grössten ist und gegen höhere Ringe abnimmt. Daraus, dass die Konstanten für DHSAB und DHSAD verschieden und kleiner als die des 6-Ringes sind, lässt sich vermuten, dass hier wirklich die 7- und 13-Ringe gebildet werden und keine Polymerisation eintritt.

DHSAA	DHSAP	DHSAB	DHSAD	HBA
$1,5\ 1o^{18}$	$5,5\ 1o^{16}$	$3,9\ 1o^{13}$	$2,8\ 1o^{11}$	$8,o\ 1o^{17}$

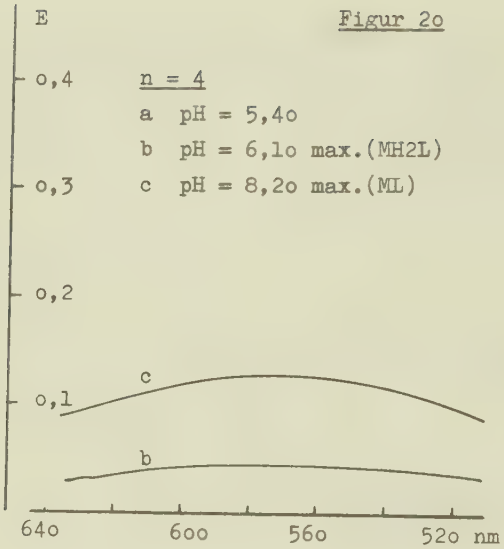
Figur 18

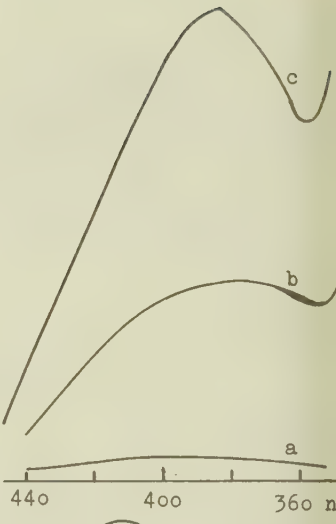


Figur 19

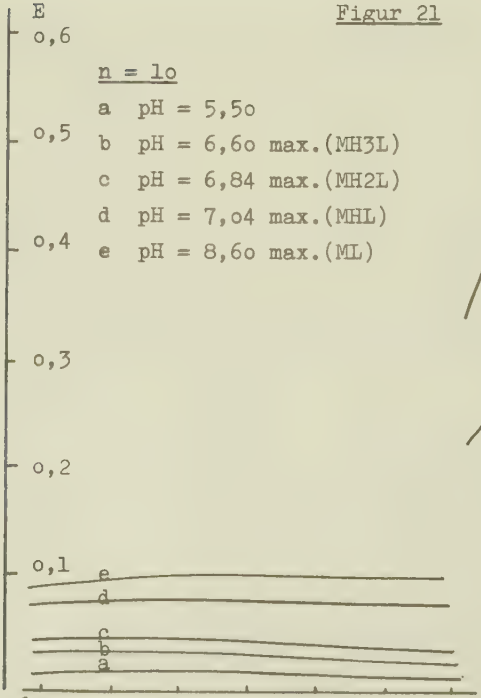


Figur 2o





Figur 21



4.4. Versuche mit Vanadium(III) und Vanadium(IV).

Mit Vanadium(III) zeigen alle unsere Liganden keine Komplexbildung.

Vanadium(IV) bildet mit DHSAA einen rotvioletten Komplex, dessen Gleichgewicht sich aber nach Zugabe von ca. 3 Aequivalenten Base -pH ca. 6- nur noch sehr langsam einstellt. Gleichzeitig erfolgt eine Farbanderung von rotviolett nach gelb bis gelbbraun. Auch bei langsamer Zugabe von Natronlauge kann keine Titrationskurve erhalten werden, die eine mathematische Auswertung erlaubt. Es erfolgt wahrscheinlich eine Bildung von monomeren und dimeren Hydroxokomplexen, wie dies bereits von Mont & Martell[19] mit verschiedenen Liganden festgestellt wurde.

4.5. Versuche mit Kobalt(II).

Photospektrometrische Messungen mit Kobalt(II) und HBA haben folgende Resultate gezeigt:

1. Durch Zugabe von NaCH zu einer Lösung von $Co^{(II)}$perchlorat + HBA im Verhältnis 1 : 3 und Zusatz von $HClO_4$ entsteht eine Verbindung mit einem Absorptionsmaximum bei 405 nm. (Ausgangs-pH der Lösung = 2, nach Zugabe der Base pH = 3,5). Die Verbindung entsteht nur bei Gegenwart von O_2 und nur wenn die Base zum Gemisch von Kobalt und Ligand gegeben wird. Wird das HBA zu einer Kobaltlösung von pH 3,5 gegeben, so erfolgt keine Gelbfärbung. Erst bei Zugabe von Base tritt Gelbfärbung wieder ein. Erhöhen wir das pH in den neutralen oder gar basischen Bereich, so bildet sich ein graugrüner Niederschlag.

2. Die entstandene Verbindung zerfällt wieder mit einer Halbwertszeit von ungefähr 17 Minuten. Während des Zerfalls wird die Lösung laufend basischer. Der Unterschied der pH-Werte vor und nach dem Zerfall beträgt ca. 0,5 pH-Einheiten, wenn der Anfangs-pH kleiner 4 war, ca. 1 pH-Einheit, wenn der pH am Anfang grösser 4 war. Hier kann während des Zerfalls

ungefähr ab pH 4,8 eine Verschiebung des Maximums nach kleineren Wellenlängen (360 nm) festgestellt werden. Gleichzeitig wird die Lösung trübe.

3. Säuert man eine Lösung von HBA und $Co^{(II)}$ 3 : 1 von pH 8 mit $HClO_4$ bis etwa auf pH 2 an, so erhält man ebenfalls eine klare Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei 400 nm. Dabei entsteht die Verbindung in einer solchen Konzentration, wie sie vom sauren Gebiet her mit Natronlauge nie erhalten werden kann.

Die Reaktionen wurden von uns nicht weiter untersucht, da es praktisch nicht möglich war, reproduzierbare Werte zu erhalten. Es hat sich gezeigt, dass die Extinktion nicht vom pH der Lösung, sondern eher von der Menge der zugesetzten Base und dem Anfangs-pH abhängt.

DHSAA und DHSAP zeigen unter pH 6 mit Kobalt(II) keine Reaktion. Ab pH 6 bildet sich bei Gegenwart von Sauerstoff eine in Lösung grüne Komplexpartikel, die bei DHSAA bei pH 9, bei DHSAP bei pH 10 in maximaler Konzentration ausgebildet ist.
Es bilden sich hier aber nicht -analog zur Schiff'schen Base- reversible Sauerstoffadukte[24,25], sondern vermutlich Verbindungen, welche Kobalt(III) als Zentralion besitzen. Die Job-Verteilung zeigt, dass sowohl bei DHSAA wie auch bei DHSAP 1 : 1 Komplexe vorliegen. Der Komplex ist in Bezug auf den pH insofern reversibel, dass nach einmaliger Bildung des Komplexes in alkalischem Milieu durch Ansäuern die grüne Lösung in eine gelbe übergeht, diese durch Basenzusatz wieder in eine grüne und so fort. Die Abnahme der Extinktion ist praktisch gleich null.
Ob bei der Reaktion der Sauerstoff zu O_2^{2-} oder O^{2-} reduziert wird, kann nicht bestimmt werden, da bei langsamer, portionenweiser Zugabe von Sauerstoff der Komplex nie zu 100% ausgebildet wird. Die Spektren mit O_2-Ueberschuss zeigen, dass nach etwa zehn Minuten maximale Konzentration an Komplex vorliegt, dieser aber nicht erhalten bleibt, sondern wieder zerfällt.

5. ANHANG.

5.1. Quellenprogramm COCO

```
    PRINT 100
100 FORMAT (46H KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN DURCH VARIATION VON,
   134HBIS ZU SECHS UNBEKANNTEN GROESSEN)
    DIMENSION PH(20), OH(20), FA(20)
 99 READ 350
    PRINT 350
350 FORMAT (49H                                                )
    PRINT 102
102 FORMAT (15H TOT.LIG.KONZ.,5X,14H TOT.MET.KONZ.,4X,
   111HAEQUIV.PKT.)
    READ 103, B4,B5,B6,
103 FORMAT (3E 10.0)
    PRINT 940, B5, B6, B4
940 FORMAT (4X, E10.3,8X, E9.3,8X, F7.4)
    PRINT 104
104 FORMAT (45HGLEICHGEWICHTSKONSTANTEN DES FREIEN LIGANDEN,
   130H   KP   FEHLER   NR.UP.   MDG )
    READ 105, S1,S2,S3,S4,B3
105 FORMAT (5E10.0)
    READ 101, IA,KA,LMAX
101 FORMAT (3I2)
    PRINT 351, S1, S2, S3, S4,IA, B3, KA,LMAX
351 FORMAT (4(1X,E10.3),I6,2X,E8.1,I5,I8)
    READ 106, ZK,SU
106 FORMAT (2E10.0)
    PRINT 107
107 FORMAT (28H NULLPKTKORR  SR.UEBERSCHUSS)
    PRINT 352,ZK,SU
352 FORMAT (F9.4,7X,F7.4)
172 READ 108, (PH(K), OH(K), K=1,IA)
108 FORMAT (2E10.0)
    DO998 J=1,IA
998 FA(J)=55./(55.+OH(J))
    DO997 J=1,IA
997 OH(J)=OH(J)-SU
999 PRINT 109
109 FORMAT (39H ANFANGSGROESSEN UND VARIATIONSFAKTOREN)
    READ 110,A1,A2,A3,A4,A5,A6
110 FORMAT (6E10.0)
    PRINT 353, A1, A2, A3, A4, A5, A6
353 FORMAT (6(E10.3,2X))
    READ 111, D1,D2,D3,D4,D5,D6,M1
111 FORMAT (6E10.0,I2)
    PRINT 354, D1,D2,D3,D4,D5,D6
354 FORMAT (6(F6.3,6X))
    MI = 1
    Y = A1
    C2 = A2
```

```
    C3 = A3
    C4 = A4
    C5 = A5
    C6 = A6
    EQ = B4
    L = 1
    NR = 1
    ZZ = B6*100./B5
    PRINT 112, ZZ
112 FORMAT (F10.3,15H = PROZENTKURVE)
210 LI = 0
    QC1 = .99E99
    IX = 1
    L2 = LI + 1
200 IF (D1 -1.) 199,15o,199
199 DO 995 M=1,M1
116 QC = 0.
    N1 = 0
    IF (IX-2) 417,114,417
417 IF (SENSE SWITCH 2) 418,416
418 IF (M - 1) 117,117,114
117 PRINT 118
118 FORMAT(35H    PH    ML BER.-GEF.= DELTA  KPKT.,4X,16HVERTEI
   1LUNGSKURVE)
    GO TO 114
416 IF (M-1) 113,113,114
113 PRINT 115
115 FORMAT(35H    PH    ML BER.-GEF½=DELTA  KPKT.)
114 DO 996 J=1,IA
    HA = EXPF(-2.3o259 * PH(J)-ZK)
    CL = FA(J) * B5
    CM = FA(J) * B6
    GO TO (730,731,732,733,734,735),L2
730 C1=Y
    GO TO 300
731 C2=Y
    GO TO 300
732 C3=Y
    GO TO 300
733 C4=Y
    GO TO 300
734 C5=Y
    GO TO 300
735 C6=Y
    Go TO 300
300 GO TO (630,631,632,633,634,635,636,637),KA
630 CALL STEP1
    GO TO 400
631 CALL STEP2
    GO TO 400
632 CALL STEP3
    GO TO 400
633 CALL STEP4
    GO TO 400
```

```
634 CALL STEP5
    GO TO 400
635 CALL STEP6
    GO TO 400
636 CALL STEP7
    GO TO 400
637 CALL STEP8
    GO TO 400
400 IF (SENSE SWITCH 1 ) 120,402
402 IF (IX - 2) 401,121,402
401 IF (M - 1) 120,120,121
121 IF (NR -L) 122,122,120
122 IF (M - M1) 123,120,123
120 PRINT 124, PH(J), OHMI,OH(J),DELTA,J
124 FORMAT (1H ,F6.2,3F7.3,I5)
123 QC=QC+DELTA*DELTA
996 N1=N1+1
    R=N1
    ST=SQRTF (QC/(R-1.))
    IF (IX - 2) 415,126,415
415 IF(M-1) 125,125,126
125 PRINT 160
160 FORMAT(40X,8H QUADSUM,8X,10H STANDABW.,3X,6H ITER.,3X,
   110H KONSTANTE)
126 IF (SENSE SWITCH 4) 130,40
408 IF (IX - 2) 127,128,127
127 IF (M-1) 130,130,128
128 IF (NR - 1) 129,129,130
129 IF (M-M1) 131,130,131
130 PRINT 132, QC,ST,M,L2
132 FORMAT (38X,E11.4,6X,E11.4,I7,4X,I7/)
131 QY=QC1-QC
    QX=ABSF(QY/QC1)
    QC1=QC
    IF (NR - 1) 135,135,150
135 IF (QY) 140,133,133
133 IF (QX-B3) 134,134,995
134 IF (M-1) 995,995,141
140 IF (M-2) 138,138,137
138 IF (IX-1) 141,141,137
137 Y=Y/D1
    NR=2
    GO TO 116
995 Y=Y*D1
141 IF (IX-1) 142,142,150
142 D1=1./D1
    IX=2
    Y=Y*D1
    GO TO 200
150 LI=LI+1
    L2=LI+1
    NR=1
    GO TO (143,144),IX
```

```
144 D1=1./D1
    IX=1
143 GO TO (740,741,742,743,744,745),LI
740 C1=Y
    DU=D1
    D1=D2
    Y=C2
    Go TO 200
741 C2=Y
    D2=D1
    D1=D3
    Y=C3
    GO TO 200
742 C3=Y
    D3=D1
    D1=D4
    Y=C4
    GO TO 200
743 C4=Y
    D4=D1
    D1=D5
    Y=C5
    GO TO 200
744 C5=Y
    D5=D1
    D1=D6
    Y=C6
    GO TO 200
745 C6=Y
    D6=D1
    D1=DU
    PRINT 151
151 FORMAT (22H BERECHNETE KONSTANTEN)
    PRINT 152, C1, C2, C3, C4, C5, C6
152 FORMAT (6E11.4)
    PUNCH 155, C1, C2, C3, C4, C5, C6
155 FORMAT (6E11.4)
    PRINT 145
145 FORMAT (23H ENDE EINES DURCHGANGES)
    L = L + 1
    IF (L - LMAX) 146,146,147
146 D1=1.+(D1-1.)/3.
    D2=1.+(D2-1.)/3.
    D3=1.+(D3-1.)/3.
    D4=1.+(D4-1.)/3.
    D5=1.+(D5-1.)/3.
    D6=1.+(D6-1.)/3.
    PRINT 153
153 FORMAT (24H1NEUE VARIATIONSFAKTOREN)
    PRINT 154, D1, D2, D3, D4, D5, D6
154 FORMAT (6(F6.3,6X))
    Y=C1
    GO TO 210
```

```
147 PAUSE
    IF (SENSE SWITCH 1) 170,146
170 IF (SENSE SWITCH 2) 161,163
161 PRINT 162
162 FORMAT (57H GLEICHES PROBLEM, NEUE KONSTANTEN SCHAETZEN
   1UND EINLESEN)
    GO TO 999
163 IF (SENSE SWITCH 4) 169,168
169 PRINT 171
171 FORMAT (74H GLEICHES PROBLEM, NEUE KONSTANTEN UND KURVEN
   1PUNKTE SCHAETZEN UND EINLESEN)
    GO TO 172
168 IF (SENSE SWITCH 3) 164,166
164 PRINT 165
165 FORMAT (30H NEUE KURVE ODER NEUES PROBLEM)
    GO TO 99
166 PRINT 167
167 FORMAT (17H GENUG FUER HEUTE)
    COMMON PH,OH,FA,S1,S2,S3,S4,CL,CM,EQ,HA,DELTA,OHMI,C1,C2,
   1C3,C4,C5,C6,J,M,QX,B1,M1,MI
    STOP
    END
```

Unterprogramm zur Berechnung der Dissoziationskonstanten einer vierbasischen Säure.

```
SUBROUTINE STEP1
DIMENSION PH(20),OH(20),FA(20)
WK=1./(10.**14)
    U=4.+(3.*C1)/(HA)+(2.*C1*C2)/(HA*HA)+(C1*C2*C3)/(HA*HA*HA)
    V=1.+C1/HA+(C1*C2)/(HA*HA)+(C1*C2*C3)/(HA**3)+(C1*C2*C3
   1*C4)/(HA**4)
    OHMI = EQ*(1.-U/(4.*V)-1./(4.*CL)*(HA-WK/HA))
    DELTA = OHMI-OH(J)
    IF (SENSE SWITCH 2) 501,502
501 U1 = CL/V
    U2 = (CL*C1)/(V*HA)
    U3 = (CL*C1*C2)/(V*HA*HA)
    U4 = (CL*C1*C2*C3)/(V*HA**3)
    U5 = (CL*C1*C2*C3*C4)/(V*HA**4)
    U6 = 0.0
    PRINT 507,U1,U2,U3,U4,U5,U6
507 FORMAT (40X,6(E11.4,2X))
502 RETURN
    COMMON PH,OH,FA,S1,S2,S3,S4,CL,CM,EQ,HA,DELTA,OHMI,C1,C2,
   1C3,C4,C5,C6,J,M,QX,B1,M1
    END
```

Unterprogramm zur Berechnung der Dissoziationskonstanten einer zweibasischen Säure.

```
    SUBROUTINE STEP2
    DIMENSION PH(20),OH(20),FA(20)
    WK = 1./(10.**14)
```

```
      U=2.+C1/HA
      V=1,+C1/HA+(C1*C2)/(HA*HA)
      OHMI=EQ*(1.-U/(2.*V)-1./(2.*CL)*(HA-WK/HA))
      DELTA = OHMI -OH(J)
      IF (SENSE SWITCH 2) 501,502
  501 U1 = CL/V
      U2 = (CL*C1)/(V*HA)
      U3 = (CL*C1*C2)/(V*HA*HA)
      U4 = 0.0
      U5 = 0.0
      U6 = 0.0
      PRINT 507, U1,U2,U3,U4,U5,U6,
  507 FORMAT (40X,6(E11.4,2X))
  502 RETURN
      COMMON PH,OH,FA,S1,S2,S3,S4,CL,CM,EQ,HA,DELTA,OHMI,C1,C2,
     1C3,C4,C5,C6,J,M,B1,M1,MI
      END
```

Unterprogramm zur Berechnung der Bruttokonstanten einer Mononuklearen Komplexbildung mit einem vierbasischen Liganden.

```
      SUBROUTINE STEP3
      DIMENSION PH(20),OH(20),FA(20)
      WK=1./(10.**14)
      T=1.S1/HA+(S1*S2)/(HA*HA)+(S1*S2*S3)/(HA**3)+(S1*S2*S3*S4)
     1/(HA**4)
      U=C1/HA+C2/(HA*HA)+C3/(HA**3)+C4/(HA**4)
      Y=U*(CM-CL)+T
      WH4L=(-Y+SQRTF((Y*Y)+4.*T*U*CL)))/(2.*T*U)
      FM=CM/(1.+WH4L*U)
      R=4.+(3.*S1)/HA+(2.*S1*S2)/(HA*HA)+(S1*S2*S3)/(HA**3)
      O=(3.*C1)/HA+(2.*C2)/HA*HA)+C3/(HA*HA*HA)
      Z=WH4L*(R+(FM*O))+HA-WK/HA
      OHMI=EQ*(1.-Z/(4.*CL))
      DELTA=OHMI-OH(J)
      IF (SENSE SWITCH 2) 501,502
  501 U1=C1*FM*WH4L/HA
      U2=C2*FM*WH4L/HA*HA)
      U3=C3*FM*WH4L/(HA*HA*HA)
      U4=C4*FM*WH4L/(HA*HA*HA*HA)
      U5=WH4L
      U6=FM
      PRINT 507,U1,U2,U3,U4,U5,U6
  507 FORMAT (4oX,6(E11.4,2X))
  502 RETURN
      COMMON PH,CH,FA,S1,S2,S3,S4,CL,CM,EQ,HA,DELTA,OHMI,C1,C2,
     1C3,C4,C5,C6,J,M,QX,B1,M1,MI
      END
```

Unterprogramm zur Berechnung der Konstanten einer Komplexbildung mit einem Dreiprotonen- und einem Einprotonenschritt.

```
     SUBROUTINE STEP4
      DIMENSION PH(20),OH(20),FA(20)
      WK=1./(10.**14)
```

```
    T=1.+S1/HA+(S1*S2)/(HA*HA)+(S1*S2*S3)/(HA*HA*HA)+(S1*S2*
   1S3*S4)/(HA**4)
    U=C1/HA**3+C1*C2/HA**4
    Y=U*(CM-CL)+T
    WH4L=(-Y+SQRTF((Y*Y)+(4.*T*U*CL)))/(2.*T*U)
    FM=CM/(1.+WH4L*U)
    R=4.+(3*S1)/HA+(2.*S1*S2)/(HA*HA)+(S1*S2*S3)/(HA**3)
    O=C1/HA**3
    Z=WH4L*(R+(FM*O))+HA-WK/HA
    OHMI=EQ*(1.-Z/(4.CL))
    DELTA=OHMI-OH(J)
    IF (SENSE SWITCH 2) 501,502
501 U1=C1*WH4L*FM/HA**3
    U2=C2*U1/HA
    U3=WH4L
    U4=FM
    U5=O
    U6=O
    PRINT 507,U1,U2,U3,U4,U5,U6
507 FORMAT (4oX,6(E11.4,2X))
502 RETURN
    COMMON PH,OH,FA,S1,S2,S3,S4,CL,CM,EQ,HA,DELTA,OHMI,C1,C2,
   1C3,C4,C5,C6,J,M,QX,B1,M1,MI
    END
```

Unterprogramm zur Berechnung einer Komplexbildung mit zwei Zweiprotonenschritten.

```
    SUBROUTINE STEP5
    DIMENSION PH(20), OH(20), FA(20)
    WK=1./(10.**14)
    T=1.+S1/HA+(S1*S2)/(HA*HA)+(S1*S2*S3)/(HA**3)+(S1*S2*S3*S4)
   1/(HA**4)
    U=C1/(HA*HA)+C2/(HA**4)
    Y=U*(CM-CL)+T
    WH4L=(-Y+SQRTF((Y*Y)+(4.*T*U*CL)))/(2.*T*U)
    FM=CM/(1.+WH4L*U)
    R=4.+(3.*S1)/HA+(2.*S1*S2)/(HA*HA)+(S1*S2*S3)/(HA**3)
    O=2.*C1/(HA*HA)
    Z=WH4L*(R+FM*O))+HA-WK/HA
    OHMI=EQ*(1.-Z/(4.*CL))
    DELTA=OHMI-OH(J)
    IF (SENSE SWITCH 2) 501,502
501 U1=C1*FM*WH4L/(HA*HA)
    U2=C2*FM*WH4L/(HA**4)
    U3=WH4L
    U4=FM
    U5=O
    U6=O
    PRINT 507,U1,U2,U3,U4,U5,U6
507 FORMAT (4oX,6(E11.4,2X))
502 RETURN
    COMMON PH,OH,FA,S1,S2,S3,S4,CL,CM,EQ,HA,DELTA,OHMI,C1,C2,
   1C3,C4,C5,C6,J,M,QX,B1,M1,MI
    END
```

Unterprogramm zur Berechnung einer Komplexbildung mit vier Einprotonenschritten.

```
      SUBROUTINE STEP6
      DIMENSION PH(20), OH(20), FA(20)
      WK= 1./(10.**14)
      T=1.+S1/HA+(S1*S2)/(HA*HA)+(S1*S2*S3)/(HA**3)+(S1*S2*S3*S4)
     1/(HA**4)
      U=C1/HA+(C1*C2)/(HA*HA)+(C1*C2*C3)/(HA**3)+(C1*C2*C3*C4)/
     1(HA**4)
      Y=U*(CM-CL)+T
      WH4L=(-Y+SQRTF((Y*Y)+(4.*T*U*CL)))/(2.*T*U)
      FM=CM/(1.+WH4L*U)
      R=4.+(3.*S1)/HA+(2.*S1*S2)/(HA*HA)+(S1*S2*S3)/(HA**3
      O=3.*C1/HA+2.C1*C2/(HA*HA)+C1*C2*C3/(HA**3)
      Z=WH4L*(R+(FM*O))+HA-WK/HA
      OHMI=EQ*(1.-Z/(4.*CL))
      DELTA=OHMI-OH(J)
      IF (SENSE SWITCH 2) 501,502
  501 U1=C1*FM*WH4L/HA
      U2=C2*U1/HA
      U3=C3*U2/HA
      U4=C4*U3/HA
      U5=WH4L
      U6=FM
      PRINT 507, U1,U2,U3,U4,U5,U6
  507 FORMAT (40X,6(E11.4,2X))
  502 RETURN
      COMMON PH,OH,FA,S1,S2,S3,S4,CL,CM,EQ,HA,DELTA,OHMI,C1,C2,
     1C3,C4,C5,C6,J,M,QX,B1,M1,M1
      END
```

Unterprogramm zur Berechnung der Konstanten einer Komplextildung mit zwei Einprotonen- und einem Zweiprotonenschritt.

```
      SUBROUTINE STEP7
      DIMENSION PH(20), OH(20), FA(20)
      WK=1./(10.**14)
      T=1.+S1/HA+(S1*S2)/(HA*HA)+(S1*S2*S3)/(HA**3)+(S1*S2*S3*S4)
     1/(HA**4)
      U=C1/HA+(C1*C2)/(HA*HA)+(C1*C2*C3)/(HA**4)
      Y=U*(CM-CL)+T
      WH4L=(-Y+SQRTF(Y*Y)+(4.*T*U*CL)))/(2.*T*U)
      FM=CM/(1.+WH4L*U)
      R=4.+(3.*S1)/HA+(2.S1*S2)/(HA*HA)+(S1*S2*S3)/(HA**3)
      O=3.*C1/HA+(2.*C1*C2)/(HA*HA)
      Z=WH4L*(R+(FM*O))+HA-WK/HA
      OHMI=EQ*(1.-Z/(4.*CL))
      DELTA=OHMI-OH(J)
      IF (SENSE SWITCH 2) 501,502
  501 U1=C1*FM*WH4L/HA
      U2=C2*U1/HA
      U3=C3*U2/(HA*HA)
      U4=WH4L
      U5=FM
      U6=0
```

```
    PRINT 507,U1,U2,U3,U4,U5,U6
507 FORMAT (40X,6(E11.4,2X))
502 RETURN
    COMMON PH,OH,FA,S1,S2,S3,S4,CL,CM,EQ,HA,DELTA,OHMI,C1,C2,
   1C3,C4,C5,C6,J,M,QX,B1,M1,MI
    END
```

Unterprogramm zur Berechnung der Konstanten einer Komplexbildung zwischen Metall und zwei Ligandmolekülen in zwei Zweiprotonenschritten.

```
    SUBROUTINE STEP8
    DIMENSION PH(20), OH(20), FA(20)
    WK=1./(10.**14)
    T=1.+S1/HA+(S1*S2)/(HA*HA)
    U=C1/(HA**2)
    S=C1*C2/(HA**4)
    DEX=0.
    DEY=0.
    GO TO (1,2),MI
  1 WLH2=0.1*CL
    WM=0.1*CM
  2 MI=2
  4 WLH2=WLH2+DEY
    WM=WM+DEX
    CL1=WLH2*T+WLH2*WM*U+2.*WLH2*WLH2*WM*S
    DLM=WLH2*T+WLH2*WLH2*WM*S-WM
    F=CL-CL1
    G=CL-CM-DLM
    FX=-(U*WLH2+2.*WLH2*WLH2*S)
    FY=-(T+WM*U+4.*WM*WLH2*S)
    GX=-(WLH2*WLH2*S-1.)
    GY=-(T+2.*WLH2*WM*S)
    DEL=FX*GY-FY*GX)
    DEY=(-FX*G+F*GX)/DEL
    DEX=(-F*GY+G*FY)/DEL
    DC=ABSF(F/CL)
    IF (DC-.001) 3,3,4
  3 DC1=ABSF(G/CL)
    IF (DC1-.0005) 5,5,4
  5 CH=WLH2*(2.+S1/HA)+HA-WK/HA
    CHMI=EQ*(1.-CH/(2.CL))
    DELTA=OHMI-OH(J)
    IF (SENSE SWITCH 2) 501,502
501 U1 = WLH2
    U3 = WLH2*WM*C1/(HA**2)
    U2 = WLH2*S1/HA
    U4 = C2*WLH2*U3/(HA**2)
    U5 = WM
    U6 = 0
    PRINT 507, U1,U2,U3,U4,U5,U6
507 FORMAT (40X,6(E11.4,2X))
502 RETURN
    COMMON PH,OH,FA,S1,S2,S3,S4,CL,CM,EQ,HA,DELTA,OHMI,C1,C2,
   1C3,C4,C5,C6,J,M,QX,B1,M1,MI
    END
```

6. LITERATURVERZEICHNIS.

1 Pfeiffer, Breith, Lüthe & Tsumaki, Annalen 503, 86, (1933)

2 A. Zuberbühler, Dissertation 1965, Basel

3 R.A. Griesser, Dissertation 1967, Basel

4 R. Bänninger, Dissertation 1967, Basel

5 K. Ramsteiner, Dissertation 1967, Basel

6 Mason, Beilstein 8, 48

7 Mason, Beilstein 2o, 271

8 Funkens & Fareau, Bulletin de la Société chimique 9, 8o6-8

9 van Allen, Journal of organic chemistry 19, 56-61, (1954)

1o H. Weil & K. Brimmer, Berichte deutsch. chem. Ges. 55, 3o1-3o5, (1922)

11 Blau, Monatszeitschrift für Chemie 18, 13o

12 W. Langenbeck, Sitzungsberichte der deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Klasse für Chemie, Geologie und Biologie 3, 35, (1957)

13 W. Langenbeck & K. Oehler, Berichte deutsch. chem. Ges. 89, 2455, (1956)

14 E. Bayer & G. Schenk, Berichte deutsch. chem. Ges. 93, 1184, (196o)

15 W.H. Hartung, Journal of the American Chemical Society, 5o, 337o, (1928)

16 H. Goldschmid & H.W. Ernst, Berichte deutsch. chem. Ges. 23, 2742, (189o)

17 H. Goldschmid & H.W. Ernst, Berichte deutsch. chem. Ges. 23, 2744, (189o)

18 H. Goldschmid & H.W. Ernst, Berichte deutsch. chem. Ges. 23, 3o17, (189o)

19 Mont & Martell, Journal of the American Chemical Society 5, 1388, (1966)

2o G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta 33, 947, (195o)

21 L'Eplattenier, Murase & Martell, Journal of the American Chemical Society 89, 837, (1967)

22 G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta 35, 2344, (1952)

23 Kirson & Sechter, Bulletin de la Société chimique de France 1o, 2743, (1965)

24 Calvin, Bailes & Wilmarth, Journal of the American Chemical Society 68, 2254, (1946)

25 Calderazzo, Floriani & Salzmann, Inorg. nucl. chem. letters 2, 12, (1966)